DIE ENTSTEHUNG ELEKTRISCHER STRÖME IN LEBENDEN GEWEBEN

UND IHRE KÜNSTLICHE NACHAHMUNG DURCH SYNTHETISCHE ORGANISCHE SUBSTANZEN

EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN

VON

R. BEUTNER

FRÜHER AN DER BIOLOGISCHEN ABTEILUNG DES ROCKEFELLER-INSTITUTS FÜR MEDIZINISCHE FORSCHUNG

MIT 15 TEXTABBILDUNGEN

VERLAG VON FERDINAND ENKE IN STUTTGART
1920

Hoffmannsche Buchdruckerei Felix Krais, Stuttgart.

DR. GEORG ERLWEIN

IN DANKBARKEIT VOM VERFASSER

ZUGEEIGNET.

Geleitwort von Prof. Dr. R. Höber.

Das Thema der bioelektrischen Ströme hat seit Galvanis Zeiten und länger immer wieder eine unwiderstehliche Anziehungskraft auf alle diejenigen ausgeübt, die sich mit der Erforschung des Lebendigen befassen, meist wohl weniger wegen seiner Bedeutung für die Erkenntnis des Lebensprozesses, als wegen der Eigenart dieser Lebensäußerung, und so ist der verheißungsvolle Titel, welchen der Verfasser seiner kleinen Schrift gegeben hat, wohl geeignet, die Aufmerksamkeit vieler auf sich zu lenken. Der Zweck dieser Zeilen ist es, durch einige Worte dem Büchlein den Weg zu seinen Lesern zu ebnen und seinen Leserkreis zu weiten.

Die Physiologen, die sich das Werkzeug für ihre Forschung naturgemäß bei den Physikern und Chemikern suchen, kommen nicht selten in die Lage, vergeblich bei diesen anzupochen, so daß sie dann genötigt sind, sich ihr Werkzeug selber zu schmieden. So erging es Helmholtz, du Bois-Reymond und Einthoven bei ihren elektrischen Untersuchungen, Pfeffer bei seinen Forschungen über die Osmose der Zellen, Hofmeister beim Studium der Quellbarkeit des Protoplasmas und ähnlich vielen anderen; den Nutzen daraus zog nicht bloß die Physiologie, sondern auch die anorganische Wissenschaft. Ein Begebnis dieser Art erleben wir an der vorliegenden Schrift; der Verfasser, vielen bereits als tüchtiger Mitarbeiter Jacques Loebs bekannt, hat keine Mühe gescheut, am physikalischen Modell um die Erklärung der bioelektrischen Ströme zu ringen, das Ergebnis seiner originellen Studien legt er uns hier vor, und es ist so beschaffen, daß es nicht nur die Physiologen, sondern auch die Physikochemiker in hohem Maße fesseln und zu weiteren Forschungen lebhaft anregen muß. Die Schrift bedarf für ihren Erfolg wohl auch kaum dieser begleitenden Worte, sie können höchstens den Zweck verfolgen, den Kontakt mit ihrem Leserkreis rascher herzustellen. Jedenfalls ist das mein Wunsch.

Kiel, im Juli 1920.

R. Höber.

Einleitung und Vorwort des Verfassers.

Das vorliegende Buch enthält Mitteilungen über gewisse, noch nicht allgemein bekannte Beobachtungen, welche geeignet sind, unsere Auffassung über die elektrischen Vorgänge im lebenden Gewebe entscheidend zu beeinflussen. Die rätselhafte Entstehung elektrischer Ströme im lebenden Gewebe hat der Verfasser auf die einfachen bekannten Vorgänge im galvanischen Elemente zurückführen können. Gestützt auf jahrelange Forschungen bei dem bekannten Physiologen J. Loeb am Rockefeller-Institut, hat er den Kreis der galvanischen Elemente vom einfachen Element aus Metallelektrode und Salzelektrolyt erweitern können auf neuartige galvanische Elemente, welche statt Metall organische Verbindungen enthalten. So gelang es, elektrische Lebenserscheinungen durch synthetische Substanzen künstlich nachzuahmen.

Schon ein einziges derartiges Ergebnis darf wohl als ein gewisser Erfolg bezeichnet werden, denn unübersehbar ist die Menge der Probleme, welche der exakten wissenschaftlichen Forschung gestellt werden, um die lebende Natur zu verstehen. Leider sind sie meist allzu schwierig und entmutigen von vornherein so, daß man kaum einen Versuch der Lösung wagt. Auch theoretische Forschungen versagen in diesem Punkt; man kann damit zwar hypothetische Erklärungen, nie aber Beweise finden; nur experimentelle Beobachtung kann wirkliche Aufklärung bringen. Ist aber in einer Richtung der erste Schritt gelungen, sind durch einige glücklich gelungene Experimente gewisse Lebenserscheinungen unserem Verständnis erschlossen, so kann man hoffen, daß eine weitere Aufklärung erleichtert wird. Diese Bedeutung glaubt der Verfasser seinen hier beschriebenen Beobachtungen beilegen zu dürfen. Die rätselhafte Elektrizitätsquelle des lebenden Gewebes hängt sicherlich mit der Muskelbewegung, mit der Reizleitung und mit vielen anderen biologischen Rätseln zusammen, sie wird mit Recht als ein Zentralproblem der Biologie angesehen. Ihre Aufklärung wird, wie man erwarten kann, auch andere physiologische Probleme fördern helfen. Auch praktische Ergebnisse für die Medizin kann man davon erhoffen.

Das Buch wendet sich an Chemiker, Physiker und gleichermaßen an Mediziner, es möchte den Zusammenhang zwischen Physiologie, Physik

und Chemie neu beleben, welcher jeder der drei Wissenschaften schon oft genützt hat. Nicht aus theoretischen Überlegungen heraus hat sich die chemische und physikalische Forschung entwickelt, sondern im Anschluß an praktische Fragen, und diese sind besonders in der Medizin aufgeworfen worden. Daher ist es auch kein Zufall, daß Helmholtz ursprünglich Mediziner war, daß van't Hoffs berühmte Gesetze über den osmotischen Druck auf Untersuchungen eines Physiologen (Pfeffer) zurückgehen. Derartige Fälle ließen sich noch zahlreich aufführen. Auch heute noch könnte die Physiologie die große Lehrmeisterin der chemischen und physikalischen Forschung sein.

Über die Art der Darstellung seien einige Vorbemerkungen gestattet.

Spezielle physikalisch-chemische Kenntnisse werden nicht als bekannt vorausgesetzt; einzelne Abschnitte sind besonders für das Interesse solcher Leser berechnet, deren Hauptfach Physiologie ist, nämlich der erste, zweite, vierte, achte und zehnte.

Eine rein abstrakte Beschreibung des neuen Beobachtungsmaterials würde kaum dem Zweck der Schrift entsprechen, da dann mit Recht die meisten Mediziner unbefriedigt wären. Es galt vielmehr an die allgemein bekannten Vorstellungen anzuknüpfen, die sich aus früheren Forschungen entwickelt haben. Obgleich nun bei kritischer Betrachtung viele älteren Theorien nicht mehr in vollem Umfange aufrecht zu erhalten sind, muß doch betont werden, daß sie alle einen richtigen Kern enthalten. Das wissenschaftliche Verdienst ihrer Urheber bleibt unbestritten.

Die Anordnung des Stoffes ist so vorgenommen, daß dem Leser die Übersicht erleichtert wird, ohne Rücksicht darauf, daß die Beobachtungen nicht in derselben zeitlichen Reihenfolge aufgefunden worden sind. Andererseits wird der Leser mit Recht etwas darüber erfahren wollen, wie die Ergebnisse zustande gekommen sind, um so beurteilen zu können, mit welchem Recht der Verfasser über physiologische, physikalische und chemische Fragen urteilen kann.

Deshalb seien mir die folgenden Angaben über die Entstehung der Arbeiten gestattet.

Schon vor elf Jahren wurde ich mit den hierher gehörigen Problemen bekannt, als ich im Institut von Professor Haber die interessanten Beobachtungen des Studenten G. Birstein über die Elektrizitätserzeugung durch erhitzte feste Salze ohne Mitwirkung von Metallen kennen lernte, an deren weiterer Aufklärung ich erfolgreich mitwirken durfte. Es gelang mir, aus festen Salzen bei gänzlicher Abwesenheit von Wasser (Temperatur 300° bis 500°) zahlreiche neue Ketten aufzubauen, welche ohne Mitwirkung von Metallen Ströme erzeugten. Diese Elektrizitätserzeugung unterscheidet sich somit wesentlich von der bisher bekannten der galvanischen

Elemente mit wäßrigen Elektrolyten, denn bei diesen ist die Mitwirkung von Metallen unentbehrlich. Dabei erwies sich die Spannung der neu entdeckten Ketten mit festen Salzen als etwa ebenso groß wie die der bisher bekannten galvanischen Elemente.

Diese überraschende Entdeckung von einer Stromerzeugung ohne Metalle lenkte meine Aufmerksamkeit auf das altbekannte elektrophysiologische Problem, daß in lebenden Geweben erhebliche elektrische Spannungen auftreten, bei elektrischen Fischen bis ca. 30 Volt. Auch in diesem Falle ist die Mitwirkung von Metallen ausgeschlossen. Es liegt also auch in diesem Falle eine unerforschte und vielleicht irgendwie ähnliche Art der Stromerzeugung vor.

Die Möglichkeit, mich mit elektrophysiologischen Fragen zu beschäftigen, erhielt ich später infolge meiner Tätigkeit am Rockefeller-Institut für medizinische Forschung bei J. Loeb, dem berühmten Biologen. Dort durfte ich mehrere Jahre lang (bis Anfang des Weltkrieges) die verschiedensten biologischen Probleme mitbearbeiten und kann hiernach in allen für diese Untersuchungen einschlägigen biologischen Fragen eine hinreichende Sachkenntnis für mich in Anspruch nehmen.

Für die elektrophysiologischen Probleme, die wir auf Veranlassung von Prof. Loeb angriffen, erwiesen sich die oben genannten physikalisch-chemischen Erfahrungen als sehr nützlich. So konnten alsbald einige erfolgreiche Untersuchungen an biologischen Objekten zum Abschluß gebracht werden; weiterhin führte dies wiederum zu einer Fortführung der physikalisch-chemischen Arbeiten. In verschiedenen Zeitschriften wurde über diese Ergebnisse berichtet, besonders zu wiederholten Malen in der Biochemischen Zeitschrift während der Jahre 1912 bis 1914.

Seit Beginn des Weltkrieges war ich von jeder wissenschaftlichen Betätigung und meinen amerikanischen Beziehungen abgeschnitten. Vorläufig konnte ich auch wegen der bekannten Schwierigkeiten noch keine Verbindung wieder herstellen.

Die schwere Not der Zeit gestattet mir nun nicht mehr, so wie früher, mich wissenschaftlichen Forschungen zu widmen, deshalb möchte ich das gesamte Tatsachenmaterial zusammenhängend veröffentlichen, vielleicht gelingt es durch diesen Bericht, das Interesse für diese Fragen zu wecken. Allen Freunden der Wissenschaft im In- und Ausland, welche diese wissenschaftlichen Bestrebungen zu unterstützen geneigt sind, wäre ich zu Dank verpflichtet, wenn sie sich brieflich mit mir in Verbindung setzen wollen. Jetzige Adresse des Verfassers: Erkner bei Berlin, p. A. Bakalit-Gesellschaft.

An dieser Stelle möchte ich allen, die direkt oder indirekt diese Untersuchungen gefördert haben, meinen Dank aussprechen, insbesonders meinen früheren Lehrern, den Herren Professoren Haber und Nernst und ebenso Herrn Prof. J. Loeb. Der Zusammenarbeit mit ihm verdanke ich die Erkenntnis von der überragenden Wichtigkeit einer Forschung, welche die Lebensprobleme experimentell zu ergründen sucht. Die Unabhängigkeit von hypothetischen Vorurteilen, die er oft und glänzend bewährt hat, erscheint mir als höchstes Vorbild auch für dieses neue Teilgebiet.

Für die Durchführung der vorliegenden Arbeit war die vielseitige Förderung ganz wesentlich, welche mir das Rockefeller-Institut in Newyork gewährt hat. Hieran kann ich nur mit aufrichtiger Dankbarkeit zurückdenken. Nach den Eindrücken bei meiner dortigen Tätigkeit vor dem Kriege verehre ich dieses wahrhaft großzügig geleitete Institut als eine Quelle des Segens für die Wohlfahrt der Menschheit und bitte in diesem Sinne dem Direktor, Dr. S. Flexner, meinen Dank ausdrücken zu dürfen.

Für freundliche Ratschläge bei Abfassung dieser Schrift bin ich Herrn Prof. M. Cremer sehr zu Dank verpflichtet.

Berlin, Oktober 1919.

Der Verfasser.

Inhalt.

Erster Abschnitt.

Frühere Untersuchungen über die Entstehung elektrischer Ströme in lebenden Geweben.

I. Die **Entstehung der elektrischen Ströme** im lebenden Gewebe zu erforschen, ist eine der umfassendsten Aufgaben der Naturwissenschaften, denn biologische, chemische und physikalische Fragen hängen damit zusammen. Bei dem großen allgemeinen Interesse dieser Probleme haben sich unzählige Forscher damit beschäftigt; eine vollständige Darstellung früherer Arbeiten kann deshalb hier nicht gegeben werden.

Die Anfänge dieser Forschungen gehen zurück bis auf das Ende des 18. Jahrhunderts, als die Wissenschaft von der heutigen Spezialisierung noch weit entfernt, in einem romantischen Glauben Leben und Elektrizität für dasselbe erklärte.

Von solchem Mystizismus war auch Galvani befangen, welcher bekanntlich die grundlegende Entdeckung machte, daß ein Froschmuskel zuckt, wenn er mit einem aus zwei verschiedenen Metallen zusammengelöteten Streifen berührt wird.

Fig. 1.

Versuch von Galvani. Volta-Element.

Dieser einfache Versuch, der erste Anstoß zu der einzig dastehenden Entwicklung der Elektrizitätslehre, ist gleichzeitig auch heute noch der Brennpunkt vieler ungelöster Probleme. Trotz aller Fortschritte der physikalischen Elektrizitätsforschung ist uns heute noch die physiologische Ursache der Muskelzuckung ebenso rätselhaft wie vor über 100 Jahren. Deutlich erkennt man hieran, wie ungleich die Physik und die Physiologie gepflegt worden ist.

Nach dem Muster der fortgeschrittenen und spezialisierten physikalischen Forschung behandeln wir hier die Entstehung elektrischer Ströme in Zelle und Geweben; wir versuchen auf diesem Gebiet eine möglichst vollkommene Anwendung physikalischer Methoden und erstreben, soweit es möglich ist, eine durchgreifende Aufklärung der schwebenden Fragen.

2. Die Entwicklung der Erforschung der physikalischen Stromerzeugung. Galvani erkannte bekanntlich zwar richtig, daß das Auftreten eines Stromes die Ursache der Muskelzuckung bei seinem Versuch ist, glaubte jedoch irrtümlich, daß der Muskel selbst dank einer ihm innewohnenden Lebenskraft diese Elektrizität erzeuge. Voltas berühmte Versuche wiesen die Unrichtigkeit dieser Hypothese nach. Da hiernach jede Kombination von Zn und Cu, durch einen Elektrolyten getrennt, einen Strom hervorruft, so folgt, daß in dem Versuch von Galvani der Froschschenkel die Rolle der Salzlösung spielt und nicht Ströme aus sich selbst erzeugt.

Die weitere Erforschung der Voltaketten hat bekanntlich die mannigfaltigsten Irrwege durchgemacht. Volta selbst verfiel in einen ähnlichen Fehler wie Galvani, indem er hartnäckig eine gänzlich verkehrte Hypothese als einzig mögliche Erklärung seiner bahnbrechenden Experimente verteidigte; er behauptete, daß nur die Berührungsfläche der beiden Metalle in der Kettenanordnung der Sitz der Stromerzeugung sei. Diese Anschauung hat wegen des berühmten Namens ihres Urhebers noch mehr als 50 Jahre eine gewisse Geltung gehabt, obgleich so gut wie alle Erfahrung dagegen spricht. Später wurden Hypothesen aufgestellt, nach denen innerhalb der wäßrigen Lösung die Kraftquelle zu suchen ist. Auch diese Annahmen sind unzutreffend, denn im wesentlichen sind die Berührungsflächen der Metalle mit den wäßrigen Lösungen der Sitz der Stromkraft. An und für sich ist diese Erkenntnis vielleicht weniger wichtig, aber der Weg, auf dem sie gewonnen wurde, ist für den weiteren Fortschritt von größter Bedeutung. Dieser Weg ist durch Anwendung der Prinzipien der mechanischen Wärmetheorie gekennzeichnet. Hiermit wurde bekanntlich die galvanische Stromerzeugung auf die chemische Zersetzung zurückgeführt, die der Strom hervorruft, und damit als ein elektrisch-chemisches Problem erkannt.

Damit ist der hohe Grad der Vollkommenheit hinreichend gekennzeichnet, den unsere physikalischen Kenntnisse erreicht haben, denn ohne Übertreibung kann man behaupten, daß die mechanische Wärmetheorie sich von fast allen anderen wissenschaftlichen Erklärungen durch ihre Unfehlbarkeit unterscheidet und die große Zahl wichtiger Konsequenzen, die sich daraus ergeben. In dem allzu veränderlichen Hin und Her der alltäglichen wissenschaftlichen Diskussionen, die unseren

Glauben an den endgültigen Fortschritt der Wissenschaft nur zu lähmen geeignet sind, erscheint sie wie ein rocher de bronce des unwiderruflichen Fortschritts; trotz aller Zweifel und Nachprüfungen hat ja noch jede Veränderung wissenschaftlicher Anschauungen nur neue Beweise für sie erbracht und das Gebiet ihrer Anwendungen erweitert [1]).

In der Anwendung der mechanischen Wärmetheorie können wir die vollkommenste Erklärung der elektrochemischen Stromerzeugung erblicken. Wir übergehen daher alle zahllosen Einzeluntersuchungen und betrachten eines der allbekannten Beispiele, welches die Bedeutung der Theorie am besten veranschaulicht.

Ein elektrischer Strom, welcher durch Wasser geht, zersetzt dasselbe bekanntlich in Wasserstoff und Sauerstoff. Die so gewonnene Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff stellt ein gewisses Quantum von Energie dar, denn sie kann z. B. dazu benutzt werden, eine Gasmaschine zu treiben, d. h. mechanische Arbeit leisten. Diese Energiemenge kann nun nach der mechanischen Wärmetheorie nicht aus nichts entstehen. Sie muß von dem Strom entnommen worden sein, der den freien Wasserstoff und Sauerstoff gebildet hat. Der Strom muß also, um die Wasserzersetzung zustande zu bringen, eine Gegenkraft überwinden.

In diesem Falle kommt der Umstand störend dazwischen, daß die Zersetzungsprodukte Gase sind und von den Elektroden entweichen. Nach Abschalten des Stromes ist daher alles noch fast so wie vorher und die Gegenkraft größtenteils wieder verschwunden.

Schicken wir aber einen Strom durch ein Daniellelement:

$$Cu \,/\, Cu\,SO_4\text{-Lösung} \,/\, Zn\,SO_4\text{-Lösung} \,/\, Zn$$

so sind die Zersetzungsprodukte mit dem Material identisch, aus welchem die Elektroden bestehen. Die Veränderung, die in einem solchen System durch den Strom zustande kommt, ist nur eine quantitative; die Menge des vorhandenen Zn wird auf Kosten der $ZnSO_4$-Lösung vermehrt, während das Cu zugunsten des $CuSO_4$ abnimmt.

Auch in diesem Falle hat also ein Strom, der von einer auswärtigen Quelle durch das System geschickt wird, eine ihm entgegengesetzte stromerzeugende Kraft zu überwinden, welche dieser chemischen Zersetzung entspricht. Da aber eine qualitative Änderung der Zusammensetzung des Systems infolge des Stromdurchganges gar nicht eintritt, so muß eine solche Gegenkraft auch dann vorhanden sein, wenn kein Strom durch das System geschickt wird. Werden die beiden Metalle durch einen leitenden Draht verbunden, so fließt ein Strom durch denselben, indem dadurch die chemische Umsetzung von selbst vor sich geht.

Bekanntlich nennt man ein System, wie das Daniellelement, das seine qualitative Zusammensetzung bei Stromdurchgang nicht ändert, ein reversibles galvanisches Element; man mißt seine stromerzeugende oder elektromotorische Kraft (abgekürzt E.M.K. in Volt.

Da der Stromfluß des reversiblen Elements gemäß dieser Auffassung ein Ausdruck der Energie einer chemischen Reaktion ist, so kann die elektromotorische Kraft aus dieser Energie vorausberechnet

[1]) Die Anwendung der Thermodynamik zur Berechnung und Erklärung galvanischer Elemente findet man zuerst in der berühmten Abhandlung von Helmholtz, Über die Erhaltung der Kraft, Berlin 1847 (G. Reimer).

werden. Voraussetzung ist, daß man die Reaktion kennt, die dem Element zugrunde liegt, und daß man die Energie, die sie hervorbringt, vorausberechnen kann. Die komplizierte Aufgabe, die Energie einer chemischen Reaktion aus der Wärmetönung zu bestimmen, ist neuerdings von der physikalischen Chemie bekanntlich befriedigend gelöst worden.

Die physikalische Berechnung beherrscht diese Erscheinungen somit durch ein sicheres Fundament wissenschaftlicher Erklärungen.

Eine solche Sicherheit kann auch in der Elektrophysiologie nur durch Anwendung thermodynamischer Gesetze erreicht werden.

3. Die Untersuchungen Du Bois-Reymonds über die Entstehung der Ströme. Die Entwicklung der Elektrophysiologie hat viel später als die Elektrophysik eingesetzt und kann keine so bedeutenden Erfolge verzeichnen. Erst ca. 50 Jahre nach Volta gelang durch direkte Messung der Nachweis, daß organische Gewebe ebenfalls elektrische Ströme hervorrufen.

Die gründliche Erforschung dieser Ströme ist das Verdienst von R. du Bois-Reymond. Ihm gelang dies auf Grund seiner Vervollkommnung der Meßtechnik durch Konstruktion von hoch empfindlichen Galvanometern; er erkannte ganz richtig, daß diese Forschung einen wichtigen Fortschritt für die Aufklärung der Konstitution des lebenden Gewebes bilden würde und widmete dieser Aufgabe eine ganze Lebensarbeit. Seine Beobachtungen sind die Grundlage der Elektrophysiologie geworden; seine Methode kann als vorbildlich bezeichnet werden, denn er war in erster Linie Experimentator. Hierdurch gerade unterscheidet sich sein Wirken von dem der anderen Physiologen seiner Zeit, die sich in unfruchtbarem Theoretisieren erschöpften [1].

Seine wichtigsten Beobachtungen über die Bedingungen, unter denen elektrische Ströme im lebenden Gewebe auftreten, sind kurz folgendermaßen wiederzugeben.

In einem nicht gereizten (bewegungslosen) Gewebestück treten Ströme auf, wenn es auf einer Seite verletzt, auf der anderen unverletzt ist, und zwar ist die Richtung des Stromes vom verletzten zum unverletzten Teil (daher die Bezeichnung Verletzungsstrom). Von welcher Art die Verletzung ist, ist für das Auftreten eines Stromes im allgemeinen ohne Bedeutung. Es genügt, wenn das Gewebe auf der Seite des einen Poles sich in annähernd demselben Zustande befindet wie im Leben, während es auf der anderen Seite durch einen gewaltsamen Eingriff verändert ist. Außerdem können auch Gewebeteile, die in sich nicht homogen sind, einen Strom hervorrufen, auch wenn

[1]) Du Bois-Reymond gibt eine Darstellung seiner Arbeiten in seinen „Untersuchungen über tierische Elektrizität", Berlin, C. Reimer 1848, 1849, 1860, ferner in seinen Gesammelten Abhandlungen zur Muskel- und Nervenphysik (Leipzig, Veit & Co.) 1875. Eine übersichtliche Darstellung dieser Forschungen gibt Helmholtz in der allgemeinen Monatsschrift für Literatur und Kunst, Kiel, April 1852.

keine Verletzung vorliegt, so z. B. verhält sich stets die Sehne negativ gegen den Muskel[1]) oder die Wurzel einer Pflanze negativ gegen Blatt und Stamm.

Die Größenordnung der elektromotorischen Kraft des Verletzungsstromes beträgt $^1/_{10}$ bis $^1/_{50}$ Volt; die Messungen ergeben sehr schwankende Werte auch bei demselben Versuchsobjekt, ohne daß sich die Ursache der Schwankung leicht feststellen ließe.

Tierische sowohl wie auch pflanzliche Gewebe zeigen den Verletzungsstrom in gleicher Weise; Du Bois-Reymond untersuchte indes besonders den Verletzungsstrom bei exstirpierten Kaltblütermuskeln. Dieses Versuchsobjekt wählte er, obgleich es schwer zu handhaben ist, weil er damit eine Beziehung zwischen Leben und Elektrizität zu finden hoffte. Er untersuchte deshalb auch noch eine andere Art von elektrophysiologischen Erscheinungen besonders eingehend, wofür ihm die tierischen Versuchsobjekte unentbehrlich waren, nämlich diejenigen Ströme, die infolge von Reizung eines lebenden Gewebes auftreten, die sog. Aktionsströme. Ein Muskelstrom tritt nämlich auch dann auf, wenn das Gewebe auf beiden Seiten unverletzt ist, sich aber auf der einen Seite im gereizten Zustande befindet. Die wissenschaftlichen Untersuchungen hierüber konnten indes noch weniger dazu beitragen, irgend etwas Bestimmtes über die innere elektrische Organisation des Muskels oder die Entstehung von Strömen darin an den Tag zu fördern.

Außer mit den Gesetzen des Muskelstroms beschäftigte sich Du Bois-Reymond auch mit der Frage, auf welche Stoffe im Muskel es bei der Stromerzeugung ankommt. Hierzu mußten außer Beobachtungen am physiologischen Objekt auch solche mit Stoffen bekannter Zusammensetzung vorgenommen werden, um vom Bekannten auf das Unbekannte schließen zu können. Du Bois-Reymond stellte deshalb Flüssigkeitsketten zusammen und untersuchte ihre stromerzeugende Kraft. Hierbei aber ließ ihn die Physik und Chemie seiner Zeit gänzlich im Stich. Es gelang nicht einmal, die Größenordnung der biologischen Ströme mit künstlich zusammengestellten Ketten nachzuahmen. Zwar ließen sich mit Voltaketten elektrische Ströme erzeugen, die ebenso stark oder zum Teil stärker sind als die biologischen Ströme, aber hierbei sind Metalle das wirksame Agens, welche natürlich in Geweben gänzlich fehlen. Reine Elektrolytketten gestatteten nicht, Kräfte annähernd gleicher Stärke hervorzubringen.

Mit diesem negativen Versuchsergebnis muß man es erklären, daß Du Bois-Reymond zu einer Hypothese von beinahe vitalistischem Charakter seine Zuflucht nahm, um die Lücke zwischen Theorie und Praxis zu schließen. Diese Hypothese ist unter dem Namen Molekulartheorie bekannt. Sie nimmt an, daß das Gewebe aus kleinsten Teilchen besteht, die auf einer Seite positiv, an einer anderen negativ geladen sind, sog. elektromotorische Molekeln. Diese Teilchen sollen im Muskel in regelmäßigen Schichten gelagert sein und zwar so, daß bei einem ruhenden unverletzten Muskel alle Wirkungen nach außen hin sich kompensieren. Bei Verletzung des Muskels wird durch Fortnahme von

[1]) Du Bois nennt deshalb die Sehne den natürlichen Querschnitt.

einer oder mehreren äußeren Schichten die Symmetrie gestört und die schon immer vorhandene (präexistierende) Stromquelle der bipolaren Molekeln tritt nach außen in die Erscheinung.

Daß die Molekulartheorie, wissenschaftlich streng beurteilt, jeder Grundlage entbehrt, braucht heute kaum noch gesagt zu werden. Sie ist nichts weiter als eine figürliche Darstellung gewisser experimenteller Beobachtungen; es ließen sich sicherlich noch zahlreiche andere, ähnliche figürliche Darstellungen geben. Heutzutage erscheint es uns schwer verständlich, warum Du Bois-Reymond gerade auf diese merkwürdige Parabel verfallen ist. Um dies zu verstehen, muß man sich der physikalischen Theorien seiner Zeit erinnern. Offenbar hatte er das Bestreben, sich diesen möglichst anzuschließen. Weber war durch Beobachtungen über Magnetismus zu einer Theorie gelangt, nach welcher jeder Magnet aus kleinsten Teilen von magnetischen Eigenschaften (sog. Molekularmagneten) besteht. Du Bois-Reymonds Hypothese der bipolaren Molekeln ist offenbar dem nachgebildet; ein Beweis der Theorie, eine nähere Bestimmung der wahren Struktur der bimolekularen Molekel oder gar ihre künstliche Nachahmung ist jedoch eine für die Physik unlösbare Aufgabe.

4. Arbeiten Hermanns und die Alterationstheorie. Von den zahlreichen anderen Physiologen der früheren Zeit sei hier nur noch L. Hermann[1]) erwähnt, der bekanntlich zahlreiche wissenschaftliche Fehden mit Du Bois-Reymond geführt hat. Auch sein Verdienst ist eine Förderung der experimentellen Elektrophysiologie. Durch seine Arbeiten ist zuerst der Nachweis gelungen, daß unversehrte tierische Organe stromlos sind.

Im Zusammenhang hiermit hat sich die Alterationstheorie entwickelt, durch Hermann angeregt, später durch andere fortgeführt. Diese Theorie ist einwandfrei, sofern sie die Tatsache konstatiert, daß Verletzung resp. Absterben Negativität hervorruft.

Man hat indes verallgemeinernde Schlußfolgerungen hieraus gezogen, welche vom physikalischen Standpunkt schwere Bedenken erwecken müssen. Man berief sich darauf, daß im lebenden Gewebe lebhafte Stoffwechselvorgänge, d. h. gewisse chemische Reaktionen vor sich gehen, welche im abgestorbenen Gewebe fehlen. Dies mag eine physiologisch erwiesene Tatsache sein, aber nicht zu beweisen ist die Behauptung[2]), daß ganz allgemein ein Medium, in welchem lebhafte chemische Reaktionen vor sich gehen, Ströme erzeugen kann, gegen ein solches ohne solche Reaktionen.

---

[1]) Hermann, Weitere Untersuchungen zur Physiologie der Muskeln und Nerven. Berlin 1867.

[2]) Siehe Verworn, Allgemeine Physiologie. Jena 1909 S. 312.

Nichts ist experimentell einfacher zu verwirklichen als ein solcher Mechanismus. Ein Medium, in welchem lebhafte chemische Reaktionen vor sich gehen, an ein anderes grenzen zu lassen, in dem keine solchen Reaktionen vor sich gehen. Einen solchen Versuch kann man auf die verschiedenste Art ähnlich den Bedingungen wie sie in dem lebenden Gewebe vorliegen, auszuführen, niemals wird man damit einen elektrischen Strom erzeugen[1].

Chemische Reaktionen haben die Entstehung eines elektrischen Stromes nur dann zur Folge, wenn sie durch Vermittlung des Stromflusses selbst zustande kommen, also nur wenn es sich um elektrolytische Reaktionen handelt. Aus der Anwendung der mechanischen Wärmetheorie ergibt sich dies mit unzweideutiger Gewißheit. (Vgl. obiges Beispiel Seite 3.)

Will man das Entstehen elektrischer Ströme im Gewebe durch Stoffwechselvorgänge erklären, so wäre der Nachweis zu erbringen, daß die Stoffwechselreaktionen durch Vermittlung eines elektrischen Stromes vor sich gehen, sonst können sie keinen Strom hervorbringen und der postulierte physikalische Mechanismus ist etwas Unmögliches.

5. Die spätere Fortentwicklung der Elektrophysiologie. Du Bois-Reymond und Hermann gelten uns als die bedeutendsten Vertreter der alten Physiologie, die sich mit elektrophysiologischen Forschungen beschäftigt haben. Zu ihrer Zeit stand diese Forschungsrichtung noch im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses. Als Folge der Nichterfüllung der hochgespannten Erwartungen, welche hierauf gesetzt wurden, konnte es aber nicht ausbleiben, daß dieses Interesse erlahmte. Niemals später hat sich jemand gefunden, der mit gleicher Ausdauer wie Du Bois-Reymond die biologische Elektrizität zu ergründen suchte. Die späteren Arbeiten sind meist gelegentliche Beiträge von Forschern, deren Haupttätigkeit auf andererem Gebiet lag.

Die von Du Bois-Reymond und Hermann gelassene Lücke, die experimentelle Nachahmung der biologischen Stromerzeugung, mußte auch für die spätere Forschung das wichtigste Problem sein. Flüssigkeitsketten schienen zur Lösung dieser Frage die einzig möglichen Modelle zu sein. Du Bois-Reymond fand kein brauchbares Modell auf diese Weise, aber zu seiner Zeit waren Flüssigkeitsketten im allgemeinen noch wenig

[1]) Ein Beweis für diese Hypothese ist in der Weise versucht worden, daß zwei Pt-Elektroden in Zuckerlösungen gebracht wurden, von denen die eine in Gärung versetzt wurde. Dieser Versuch ist völlig unzutreffend und beweist für die Hermannsche Theorie gar nichts, weil dabei die Pt-Elektroden wesentlich die Strombildung beeinflussen. Im Gewebe sind natürlich keine Pt-Elektroden vorhanden.

erforscht und ihre Theorie so gut wie unbekannt. Es wäre also denkbar, daß er wichtige Punkte übersehen hätte.

Die Entwicklung der physikalischen Chemie brachte eine gründliche Untersuchung auch über Flüssigkeitsketten mit sich. Es wurde nun wiederholt versucht, die Ergebnisse dieser Forschungen zur Erklärung der biologischen Stromerzeugung heranzuziehen. U. a. findet man besonders bei Oker-Blom[1]) eine eingehende Diskussion dieser Möglichkeit. Flüssigkeitsketten, welche Säuren enthalten, kommen besonders in Betracht, insofern verletzte Muskeln eine vorübergehende, schwache Säurung erkennen lassen. Indes würde dies auch nicht annähernd eine elektromotorische Kraft hervorbringen, wie sie in Geweben auftritt. Nach der Theorie von Nernst läßt sich voraussehen, welche Arten von Flüssigkeiten (mit Säuren) besonders hohe elektromotorische Kräfte erzeugen. Es sind diejenigen, welche starke Mineralsäuren enthalten, und daran grenzend fast reines Wasser, ohne Zusatz von Salzen. Diese können elektromotorische Kräfte hervorrufen etwa ebenso groß wie die von Geweben, aber schwache organische Säuren, wie sie in Geweben auftreten, vermischt mit einem erheblichen Überschuß an Neutralsalzen, können das nicht.

6. Ostwalds Membrantheorie. Auch die physikalische Chemie der Neuzeit kann somit an dem Befunde Du Bois-Reymonds, daß reine wässrige Flüssigkeiten keine befriedigende Erklärung der biologischen Strombildung abgeben, nichts hinzufügen und nichts ändern. Dies deutet daraufhin, daß die Lösung des Problems in anderer Richtung zu suchen ist. Es liegt nahe, folgende Annahme zu machen. Nur durch Dazwischenfügen von wasserunmischbaren Elektrolyten zwischen die wässrigen Lösungen in den Elektrolytketten lassen sich elektromotorische Kräfte von ähnlicher Größenordnung hervorbringen, wie sie in lebenden Organen auftreten. Auch in lebenden Geweben wirken also nicht allein die darin enthaltenen wässrigen Lösungen bei der Stromerzeugung mit, sondern auch die dazwischenliegenden wasserunmischbaren Schichten, welche man meist als Membrane bezeichnet.

Die Anregung zu dieser wichtigen Erkenntnis geht auf Ostwald zurück. 1890 veröffentlichte er in seiner Zeitschrift für physikalische Chemie eine Untersuchung über die elektrischen Eigenschaften von Niederschlagsmembranen und kam hierin auch auf die elektrophysiologische Bedeutung der Membranen zu sprechen[2]). „Es ist vielleicht

[1]) Oker-Blom, Archiv für d. ges. Physiologie **84**, 191 (1901).

[2]) Ostwald, Zeitschrift f. physik. Chemie **6**, 71 (1890).

nicht zu gewagt, schon hier die Vermutung auszusprechen, daß nicht nur die Ströme in Muskeln und Nerven, sondern namentlich auch die rätselhaften Wirkungen der elektrischen Fische durch die erörterten Eigenschaften der halbdurchlässigen Membranen ihre Erklärung finden werden."

Mit dieser Behauptung hat Ostwald durchaus das Richtige getroffen, in der Tat es sind die Membranen, auf welche in erster Linie die Strombildung und andere elektrische Vorgänge in Geweben zurückzuführen sind. Dieser neue Gesichtspunkt ist bahnbrechend für die Elektrophysiologie gewesen und bewährt sich, je mehr man seine Konsequenzen in ihren Einzelheiten prüft.

So groß aber auch dieses Verdienst Ostwalds erscheint, so konnte sich eine rationelle Kritik doch nicht mit allen Einzelheiten einverstanden erklären, die er an diese glückliche Idee anknüpfte. Nernst[1]), Haber[2]), Tammann[3]) und Walden[4]) haben mit Recht die physikalischen Erklärungen der elektromotorischen Membranwirkung kritisiert, die Ostwald seinen Ausführungen zugrunde gelegt hat. Es ist dies die Ionenpermeabilitätstheorie, eine originelle und anschauliche Erklärung trotz ihrer mangelhaften Begründung. Ostwald nimmt an, daß Niederschlagsmembranen eine verschieden starke Durchlässigkeit für positive und negative Ionen haben, daß also die Ionen des einen Vorzeichens leichter als die des anderen durch die Membran hindurchgehen. Hierdurch würden Ladungen an den Membranen sich anhäufen, und somit elektromotorische Kräfte entstehen, welche dieselben auszugleichen suchen. Der schwerwiegendste Einwand gegen diese Erklärung ist, daß sie sich nicht beweisen läßt. Sie leistet erheblich weniger als die thermodynamische Theorie, nach welcher bisher alle stromerzeugenden Kräfte restlos erklärt und vorausberechnet werden konnten. Die Ionendurchlässigkeit von Membranen läßt sich in keiner Weise einer Berechnung zugrunde legen, weil man sie selbst in keiner Weise definieren und messen kann. Walden untersuchte die Durchlässigkeit von Membranen, um auf diese Weise einen Anhaltspunkt für die Ostwaldsche Hypothese zu gewinnen, jedoch ohne Erfolg. Seine Beobachtungen deuten eher auf das Gegenteil hin, nämlich, daß die Salzdurchlässigkeit der Membranen auf die Durchlässigkeit für ganze Moleküle zurückzuführen ist, nicht auf Ionendurchlässigkeit. Er konnte nämlich nachweisen, daß KCl durch die Membranen zwar durchtritt; aus einer Mischung von

[1]) Nernst, Archiv f. d. ges. Physiol. 122, 307 (1890).
[2]) Haber, Zeitschr. f. physik. Chemie 67, 385, 1909.
[3]) Tammann, Göttinger Nachrichten 6, 213, 1891.
[4]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie 10, 699 (1892).

$MgCl_2$ und K_2SO_4 jedoch tritt kein KCl aus, obgleich doch hierin auch die Ionen $K^{\cdot}$ und Cl' enthalten sind.

Es erscheint nicht zweckmäßig, daß zur Erklärung einer neuen, noch unbekannten elektrischen Wirkung ohne weiteres eine neue noch durchaus unsichere Hypothese herangezogen wird. Offenbar wäre es ratsamer, die schon bewährte thermodynamische Theorie von Helmholtz beizubehalten. Durch ein solches Vorgehen wäre die wissenschaftliche Entwicklung nicht so leicht auf einen toten Punkt geraten, wie es trotz des glücklichen Vorschlages der Membrantheorie von Ostwald alsbald wieder geschehen ist. —

Gleich wie Du Bois-Reymond mit seiner Molekulartheorie eine spezielle physikalische Theorie seiner Zeit in die Physiologie einführen wollte, so hatte auch Ostwald es vor. Die Anregung zu seiner Ionenpermeabilitätstheorie schöpfte er offenbar aus der Ionentheorie von Arrhenius. Diese Theorie hat bekanntlich zur Erklärung der elektrolytischen Leistungsfähigkeit und vieler anderer physikalischer Probleme ungeahnte Fortschritte herbeigeführt, deshalb glaubte Ostwald, Eigenschaften der Ionen zur Lösung des elektrophysiologischen Problems heranziehen zu sollen, allerdings Eigenschaften, die nach der bekannten Theorie von Arrhenius nicht notwendigerweise vorhanden sein müssen.

Einen experimentellen Nachweis für diese Theorie erbrachte Ostwald nicht, auch nicht für die physiologische Membrantheorie im weiteren Sinne. Er führte keine Messungen der elektromotorischen Kräfte von Membranenketten aus, sondern prüfte nur die Polarisierbarkeit von Membranen. Er fand in der Tat eine erhebliche Polarisierbarkeit und deutete diese im Sinne seiner Ionenpermeabilitätstheorie. Tatsächlich ist indes hierdurch nur erwiesen, daß elektromotorische Kräfte an den Membranen auftreten, nicht aber, daß diese Kräfte auf Wirkung von selektiver Ionenpermeabilität zurückzuführen sind.

Ferner beobachtete Ostwald, daß Cu-Metall sich bei Stromdurchgang an der Membran niederschlägt. Hierzu ist aber zu bemerken, daß bei seinen Versuchen die Membran in eine Pergamenthaut eingebettet war, und daß infolge von Elektrostenolyse eine Pergamenthaut an sich schon eine solche Abscheidung hervorrufen kann. Wenig beweisend ist für die selektive Ionenpermeabilität das Phänomen des größeren Widerstandes bei Stromfluß in einer Richtung, welches Ostwald ebenfalls anführt; diese schon von Du Bois-Reymond beschriebene Erscheinung läßt sich einfacher damit erklären, daß die Membran selbst infolge des Stromflusses wächst.

7. Anwendung der Ostwaldschen Membrantheorie. Viele Physiologen griffen die wertvollen Anregungen, welche Ostwald gegeben hat, auf. Dabei hielt man indes vielfach die schon angefochtene und wenig bewiesene Hypothese von der selektiven Ionenpermeabilität für einen nicht zu entbehrenden Bestandteil der ganzen Auffassung Ostwalds. Man dachte zunächst noch nicht daran, diese spezielle Theorie zu verwerfen und nur die allgemeine Erklärung, daß Membranen elektrophysiologisch

wirksam sind, zur Grundlage weiterer Untersuchungen zu machen. So kam es, daß eine ganz besondere Bedeutung nunmehr der Beantwortung der Frage zuerkannt wurde, für welche Ionen die Membranen im lebenden Gewebe besonders leicht durchlässig seien. Diese Entwicklung gilt bisweilen als die modernste Richtung der Elektrophysiologie.

Um die Richtung des Verletzungsstromes zu erklären, muß angenommen werden, daß positive Ionen leicht, negative schwer durch die Membran durchgehen. Weiter entsteht die Frage nach der speziellen chemischen Natur des betreffenden leicht passierenden positiven Ions. Bernstein[1]) nahm an, daß es das $K^{\cdot}$-Ion sei; Höber[2]) prüfte diese Annahme eingehend, konnte jedoch keine Bestätigung finden, und sah sich nach vielen anderen Versuchen schließlich zu der Annahme gezwungen, daß es ein besonders „vitales" Ion gäbe.

Höber bearbeitete diese Fragen in einer Reihe vorzüglicher experimenteller Untersuchungen; besonders bemerkenswert sind seine Beobachtungen über die elektromotorischen Wirkungen der Neutralsalze[3]). Er prüfte, ob sich auch diese als Stütze der Ionenpermeabilitätstheorie heranziehen lassen, indem er sie mit der modernen Kolloïdtheorie verknüpfte. Er nahm an, daß Salze je nach ihrer kolloidfällenden Wirkung die Ionenpermeabilität der Plasmahaut ändern könnten. Unter Plasmahaut ist dabei diejenige Membran der einzelnen Zelle verstanden, welche osmotisch wirkt. Höber nimmt an, daß diese allein auch bei der Strombildung wirksam ist.

Durch weitere Untersuchungen, die im folgenden beschrieben werden, ergibt sich nun aber für diese wichtigen Beobachtungen Höbers eine andere sehr naheliegende Erklärung; es ist somit zweifelhaft, ob sie zur Stützung der Ionenpermeabilitätstheorie beitragen können.

8. Untersuchungen von M. Cremer. Unter den Physiologen, die bei Ostwald in die Schule gingen, verdient M. Cremer[4]) mit seinen „Untersuchungen über die elektromotorischen Eigenschaften der Gewebe" eine besondere Würdigung. Zwar legte er auch die Ionenpermeabilitätshypothese zugrunde, aber er versuchte, diesen unsicheren Begriff zu klären, indem er die bekannten Gesetze der Flüssigkeitsketten nach Nernst darauf anwendete. Er deutete nämlich Durchlässigkeit der Membran für ein bestimmtes Ion als große Beweglichkeit

[1]) Bernstein, Pflügers Archiv **92**, 521 (1902)

[2]) Höber, Pflügers Archiv **106**, 607 (1905).

[3]) Höber, Pflügers Archiv **106**, 599 (1905), vgl. auch Höber, Physikalische Chemie der Zelle und Gewebe, Leipzig 1911, S. 487.

[4]) Cremer, Zeitschrift für Biologie **47**, 1 (1906), ferner Nagels Handbuch der Physiol. **4**, 868 (1909).

des betr. Ion in der Membran[1]) und umgekehrt geringere Durchlässigkeit als geringere Beweglichkeit. Daß auf diese Weise in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln elektromotorische Kräfte entstehen, hatte schon Nernst[2]) früher gezeigt. Cremer griff diese spezielle Vorstellung auf, und hielt sie besonders für geeignet zur elektrophysiologischen Anwendung. Es ist damit allerdings die Möglichkeit eines Beweises gegeben, indes de facto erwiesen ist noch nichts, denn über die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in der Membran ist ebensowenig etwas bekannt wie über den schwer definierbaren Begriff der Durchlässigkeit. Cremer sagt nach einer ausführlichen Diskussion aller Möglichkeiten: „aus diesen Spezialfällen darf man ohne weiteres schließen, daß ganz allgemein eine semipermeable Membran in unserem Sinne zwischen zwei verschiedenen Lösungen jeden beliebigen Potentialsprung erklärt, wenn die in Betracht kommenden Konstanten willkürlich gewählt werden können.“ Diese Willkürlichkeit ist gerade diejenige Seite der Theorie, die weiterer Untersuchung bedarf.

Außerdem bahnte Cremer einen bemerkenswerten experimentellen Fortschritt an, indem er zuerst „biphasische“ Ketten zusammenstellte, um deren elektromotorische Kraft zu erforschen und damit die der Membranen aufzuklären. Es sind dies Ketten, die eine wasserunmischbare, organische Substanz (ein „Öl“)[3]) zwischen zwei wäßrigen Lösungen enthalten. Prinzipiell ist es nämlich gleichgültig, ob „Öl“schichten oder Membrane zwischen wäßrigen Lösungen eingeschaltet sind; die Membrane können als eine besondere Art eines „Öls“ angesehen werden, welches aus der Lösung selbst ausgeschieden ist. Vergleichende Messungen mit „Öl“ von genau bekannter chemischer Konstitution sind also die sicherste Methode, die Membranwirkung zu erforschen; welche „Öl“-ketten speziell die elektrophysiologischen Erscheinungen nachahmen, konnte allerdings noch nicht festgestellt werden.

9. Untersuchungen von Nernst und Haber. Die Ostwaldsche Membrantheorie konnte ihren wahren Wert erst dadurch zeigen, daß sie von den Schlacken befreit wurde, die ihr von Anfang an beigegeben waren und ihren wahren Wert verhüllten. Die Ionenpermeabilitätshypothese mußte vollständig beiseite geschoben und eine andere Theorie an ihre Stelle gesetzt werden.

Dies geschah durch die Theorie der elektromotorischen Kräfte an

[1]) Unter „Beweglichkeit“ eines Ion oder Wanderungsgeschwindigkeit versteht man in der Elektrochemie die Geschwindigkeit des Ion unter Einwirkung einer elektrischen Spannung bestimmter Größe.

[2]) Nernst und Riesenfeld, Annalen der Physik 8, 600 und 609 (1892).

[3]) Mit der Bezeichnung „Öl“ wird hier stets eine organische Flüssigkeit, die mit Wasser nur teilweise mischbar ist, bezeichnet.

der Grenze unmischbarer elektrolytischer Leiter, woran Nernst und später mit besonderem Erfolg Haber arbeiteten. — Die Nernstsche Theorie der elektrischen Ketten ist allbekannt und berühmt. Weniger bekannt sind andere wichtige Arbeiten von Nernst, in denen er Ketten mit nicht-wäßrigen Phasen untersuchte und feststellte, daß die bekannten nach ihm genannten Gesetze nicht nur an der Grenze von Metallen und Lösungen, sondern auch an der Grenze von nicht-wäßrigen Flüssigkeiten und wäßrigen Lösungen gelten [1]). Diese wichtige Feststellung ist lange Zeit hindurch nicht genügend beachtet worden. Irrtümlicherweise ist sogar noch neuerdings behauptet worden, daß diese „Phasengrenzkräfte" praktisch stets gleich Null seien [2]).

Haber [3]) wies zuerst experimentell nach, daß an den Phasengrenzen von elektrolytischen Leitern (z. B. Membran und Lösung) elektromotorische Kräfte entstehen, und zeigte, wie man Ketten aufbauen kann, welche nur solchen Phasenkräften ihre Spannung verdanken. Also durch Zusammenstellen von Ketten aus „Ölen" und wäßrigen Lösungen lassen sich ebenso wie mit Ketten aus Metallen und wäßrigen Lösungen erhebliche elektromotorische Kräfte hervorrufen.

Haber versuchte auch eine physiologische Anwendung dieser Theorie. Hiermit ergibt sich die vollkommenste Möglichkeit, die biologische Stromerzeugung zu erklären, weil nun das Fehlen der Metalle in keiner Weise mehr die Größenordnung dieser Ströme überraschend erscheinen läßt.

Die Möglichkeit der Entstehung solcher Kräfte war bisher von Physiologen noch nie in Betracht gezogen worden; von der Erklärung Cremers ist die Auffassung Habers durchaus verschieden, ja ihr geradezu entgegengesetzt. Nach Cremer treten innerhalb der „Öl"phase elektromotorische Kräfte auf, an der Phasengrenze selbst kaum (oder sie heben sich in der Kette gegenseitig auf). Nach Haber ist diese Annahme jedenfalls nicht allgemein gültig, er legt Hauptgewicht auf die Kräfte, die Cremer für unwesentlich hält.

Mit dieser Annahme führte Haber ein neues Moment zur Erklärung der Membranwirkung ein, dessen Bedeutung von einer systematischen experimentellen Untersuchung nur bestätigt werden kann, wie sich noch zeigen wird. Man kann sehr wohl behaupten, daß diese Anregung Habers ebenso zutreffend und nützlich für die Elektrophysiologie ist, wie Ostwalds Membrantheorie (im allgemeinen Sinne).

Auch diese wichtige Anregung ist indes früher über das Stadium der Hypothese noch nicht fortgeführt werden. Die Theorie von Haber

---

[1]) Nernst, Zeitschr. f. physikal. Chemie **9**, 140 (1982), Riesenfeld, Annal. d. Phys. **8**, 600 (1902).

[2]) Baur, Zeitschr. f. physikal. Chemie. **42**, 81 (1916).

[3]) Haber, Ann. d. Physik. 26, 947 (1908), Haber und Klemensiewicz, Zeitschr. f. physikal. Chemie **67**, 385 (1909).

und Klemensiewicz[1]), dass die Azidität der Gewebesäfte die Phasengrenzkräfte beeinflußt, ist nur als eine spezielle Annahme von nebensächlicher Bedeutung anzusehen (vgl. hierüber Höbers Darstellung)[2]).

Bezüglich aller Einzelheiten muß also die Phasengrenztheorie, so wie die Theorien von Cremer, Ostwald u. a. der Gegenstand experimenteller Forschung sein.

10. Ergebnis der bisherigen elektrophysiologischen Forschungen. Dieser Überblick über die Entwicklung der Elektrophysiologie zeigt, daß die Ursache der biologischen Stromerzeugung bisher nicht festgestellt werden konnte. Als einziges Resultat zahlreicher Untersuchungen ergibt sich der negative Befund, daß die rein wäßrigen Flüssigkeiten keine ausreichende Erklärung abgeben; als positiver Ausdruck dieser Erfahrungen ist die Membrantheorie anzusehen; aber diese ist noch in vieler Hinsicht ungeklärt.

Die exakte wissenschaftliche Forschung hat bisher auf diesem Gebiete kaum Fuß fassen können; auch ausgedehnte Untersuchungen können nicht viel mehr als unbestimmte Diskussionen bieten. Zahlreiche Einzelbeobachtungen können nicht miteinander in Zusammenhang gebracht werden. Um sie zu erklären, hat man die leblose Natur umdeuten müssen, nur so wurden die Lebensvorgänge verständlich; man glaubte, der Physik zugunsten der Physiologie Gewalt antun zu müssen.

Diese Unsicherheit bringt es auch mit sich, daß persönliche Ansichten das Feld beherrschen, wobei publizistische Gewandtheit oder andere zufällige Eigenschaften eines Autoren oft ins Gewicht fallen.

Jeder, der die elektrophysiologische Literatur durchstudiert, wird deshalb gar zu leicht das Bewußtsein dafür verlieren, was im allgemeinen die wissenschaftliche Forschung erstreben und erreichen kann. Sei es deshalb gestattet, eine Äußerung des berühmten Altmeisters der Chemie, J. v. Liebig, aus seinen „chemischen Briefen“, hierher zu setzen:

„Die Erklärungen der heutigen Naturforscher sind von denen der früheren Zeit unendlich verschieden; die jetzige Naturforschung legt auf die scharfsinnigsten Erfindungen des Geistes kein Gewicht; sie betrachtet als ihre Aufgabe eine Erkenntnis, welche nur erworben wird durch unermüdliche Arbeit und Anstrengung. Wenn der Naturforscher unserer Zeit eine Naturerscheinung erklären will, so stellt er diese Frage nicht an sich selbst, an seinen Geist, sondern an die Erscheinung, an den Zustand selbst. Der heutige Naturforscher fragt, was geht dieser Erscheinung voraus; was ist es, was darauf folgt?“

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chemie **67**, 385 (1909).
[2]) Höber, Physikal. Chemie der Zelle, Leipzig 1911, S. 483.

Zweiter Abschnitt.

Die einfachsten grundlegenden Experimente über die Stromerzeugung in Geweben.

1. Da die Probleme der Elektrophysiologie rein theoretisch nicht zu lösen sind, da das Ausklügeln einer neuen physiologischen Physik, deren Existenzberechtigung höchst zweifelhaft wäre, ergebnislos ist, kann eine Aufklärung nur durch entscheidende Experimente herbeigeführt werden. Warum sollte sich die Elektrophysiologie auch von anderen Teilen der exakten Wissenschaft unterscheiden, welche ihre Erfolge auch nur dadurch erzielt haben, daß „der Forscher das Ohr an den Pulsschlag der Natur gelegt hat,“ wie A. v. *Baeyer* gesagt hat?

2. Die Versuchstechnik bei der Messung des Verletzungsstromes. Der Beschreibung der Experimente, welche dieses Ziel verfolgen, muß eine Beschreibung der bekannten Versuchstechnik zur Messung der biologischen Ströme vorausgeschickt werden.

Es liegt in der Natur der Sache selbst, daß biologische Ströme nicht in derselben Art wie Voltaketten gemessen werden können. Eine Voltakette besteht aus zwei verschiedenen Metallen, die durch eine oder durch mehrere Salzlösungen getrennt sind; die aus der Lösung herausragenden Enden der Metalle (Pole) kann man direkt mit den Polen des Meßinstruments durch einen Draht verbinden.

Bei der Messung des Verletzungsstromes kann man jedoch nicht so verfahren. Man kann nicht die verletzte und die unverletzte Stelle eines Muskels durch einen Draht direkt mit dem Meßinstrument verbinden. *Dadurch würde man elektromotorische Kräfte von unbekannter und schwankender Größe einführen, welche die Messung der rein biologischen Ströme stören würden.* Solche störenden Ströme entstehen *auch*, wenn die Zuleitungsdrähte aus identischem Metall hergestellt sind. Sie können nur vermieden werden, wenn auch die Leiter zweiter Klasse, welche mit den Drähten in Berührung stehen, identisch sind.

Fig. 2.

zum Galvanometer — + Zink-amalgam Elektrode Elektrode Schwämmchen Muskel

Muskelstrom-Messung nach *Du Bois-Reymond*.

Man erreicht dies, indem man das Gewebe an der verletzten und an der unverletzten Stelle mit einer isotonischen Kochsalzlösung berührt[1]). Man mißt also den Verletzungsstrom mit folgender Anordnung:

— Metall / NaCl-Lösung | Muskel | NaCl-Lösung / Metall +
verl. unverl.

Man nennt die Kombination Metall-Kochsalzlösung eine Elektrode. Das Metall wird zweckmäßigerweise amalgamiert, um eine gleichmäßige Oberfläche und damit eine unveränderliche elektromotorische Kraft abzugeben. Da die Elektrodenmetalle identisch sind, heben sie sich in ihrer Wirkung gegenseitig auf. Ein Strom kann in dieser Anordnung also nur infolge verschiedenartiger Beschaffenheit des Gewebes an den beiden Stellen, wo die Elektroden berühren, entstehen (vgl. Fig. 2).

3. Einfluss unsymmetrischer Ableitung auf die elektromotorische Kraft. Es ist seit langem bekannt, daß nicht nur unsymmetrischer Aufbau des Gewebes selbst Ströme hervorrufen kann, sondern auch Asymmetrie der äußern Ableitung. In dieser Erscheinung, die bisher nur studiert und diskutiert wurde, um sie einer der herrschenden Theorien einzuordnen, erblicken wir den ersten Schritt zu einer experimentellen Lösung der elektrophysiologischen Probleme; ohne irgendwelche weiteren Voraussetzungen machen wir diese Beobachtung zum selbständigen Ausgangspunkt unserer experimentellen Untersuchungen. Ein Strom tritt also auch auf, wenn das Gewebe in sich symmetrisch ist; die beiden Ableitungsflüssigkeiten aber zwei verschiedene Salze enthalten.

Eine derartige Erscheinung wurde zuerst von Biedermann[2]) beobachtet und zwar mit Kalisalzlösungen. Ein Muskel, welcher auf einer Seite mit KCl-Lösung, auf der anderen mit NaCl-Lösung in Berührung steht, ruft einen Strom hervor, in der Richtung, daß die KCl-Lösung auf der negativen Seite ist. Die Anordnung, welche untersucht wird, ist hierbei folgende:

— Metall / NaCl-Lsg. / KCl-Lsg. / Muskel / NaCl-Lsg. / Metall +
(Metall / NaCl-Lsg.: Elektrode) (NaCl-Lsg. / Metall: Elektrode)

(Von der vorigen durch Einschieben der KCl-Lösung unterschieden.)

In dieser Anordnung können bei der Identität der Elektroden durch diese keine Ströme entstehen, ebensowenig aber durch die direkte Berührung von NaCl- und KCl-Lösung: dies ergibt sich aus der physikalisch-chemischen Theorie von Planck und Nernst[3]). Nur die unsymmetrische

[1]) Gemeint ist eine mit dem Gewebesaft isotonische Kochsalzlösung, 1/8 mol. NaCl.

[2]) Biedermann, Sitzungsberichte d. Wiener Akademie 81, Abt. 3, 4 (1880).

[3]) Die Berechnung der Potentialdifferenzen (elektromotorische Teilkräfte) zwischen wäßrigen Lösungen verschiedener Zusammensetzung wurde zuerst bekanntlich von

Berührung des Muskels mit NaCl-Lösung auf der einen und mit KCl-Lösung auf der anderen Seite ist für die Entstehung des Stromes verantwortlich. Das Gewebe ist an sich symmetrisch, wirkt aber jedenfalls bei der Stromerzeugung irgendwie mit. (Wir nennen dies äußere Asymmetrie.) Eine Versuchsanordnung, mit welcher der negativierende Kalisalzeffekt gemessen werden kann, ist in Fig. 3 wiedergegeben. Der exstirpierte Muskel ist an der Sehne an einem Stativ befestigt, das untere Ende hängt in ein Becherglas mit KCl-Lösung; die mit NaCl-Lösung gefüllten Elektroden sind etwas anders ausgebildet, als die Schwämmchenelektroden nach Du Bois-Reymond, erfüllen aber den gleichen Zweck. Die eine (linke) Elektrode ist durch einen mit NaCl-Lösung getränkten Papierbausch mit der Sehne in Berührung, die Spitze der anderen (rechten) Elektrode taucht in die KCl-Lösung.

Fig. 3.

Messung des Muskelstroms bei wechselnder asymmetrischer Ableitung.

Um sicher zu sein, daß nur der negativierende Kalisalzeffekt gemessen wird, füllt man das Becherglas zunächst mit NaCl-Lösung und

---

Nernst angegeben und experimentell bestätigt. Später vervollkommnete Planck die Methode der Berechnung. Nach dieser Theorie, die thermodynamisch begründet ist, hängt die Potentialdifferenz im wesentlichen von der Differenz der Wanderungsgeschwindigkeit der positiven und negativen Ionen der beteiligten Salze ab.

Für die elektromotorische Kraft zwischen einer KCl- und einer NaCl-Lösung (beide gleicher Konzentration) ergibt sich nach dieser Theorie 0,005 Volt (beobachtet wurde 0,004 Volt).

Da bei den meisten folgenden Versuchen die KCl-Lösung noch stärker ($^1/_1$ mol.) ist, so ist diese Kraft noch geringer. Die Richtung dieser störenden nicht-physiologischen Kräfte ist der physiologischen Kraft entgegengesetzt.

mißt[1]); die Anordnung ist dann bezüglich der äußeren Ableitung symmetrisch; eine etwa auftretende Spannung kann nur auf elektrische Asymmetrie des Muskels selbst zurückgeführt werden (Negativität der Sehne). Danach wird das untere Ende des Muskels in KCl-Lösung getaucht und wieder gemessen. Von dem so gemessenen Zahlenwert ist die vorher gemessene Spannung bei symmetrischer Ableitung abzuziehen, um den negativierenden Kalisalzeffekt allein zu erhalten. Es ergibt sich, daß derselbe $^1/_{20}$ bis $^1/_{50}$ Volt beträgt.

Man kann die Messung auch so ausführen, daß man den Muskel an derselben Stelle erst mit NaCl- und dann mit KCl-Lösung betupft und die Differenz der elektromotorischen Kraft mißt.

Die spezifische Wirkung der Kalisalze ist nur ein spezielles Beispiel, andere Salze üben ebenfalls einen ihnen jeweils eigentümlichen, elektromotorischen Effekt auf die Stromerzeugung des Muskels aus, wenn sie auf einer Seite zur lokalen Einwirkung gebracht werden.

Hierüber liegen systematische Untersuchungen von Höber[2]) vor; derselbe fand, daß manche Salze ebenso negativierend wirken wie Kalisalze, andere entgegengesetzt (also positivierend) und wieder andere überhaupt nicht. Nach dem Grade ihre Wirksamkeit ordnet Höber die Salze, beispielsweise verschiedene Kalisalze, in folgender Reihe:

$$-K_2SO_4, KCl, KBr, KI, KNO_3, KSCN +$$

Dies bedeutet folgendes: Wenn ein Ende des Muskels konstant mit KCl-Lösung in Berührung ist, das andere der Reihe nach in KSCN usw. bis K_2SO_4 getaucht wird, so wird das Ende positiv sein, wenn es n KSCN, negativ, wenn in K_2SO_4, bei den übrigen Salzen liegen die Werte dazwischen.

---

[1]) Das Instrument, welches bei allen in diesem Buch beschriebenen elektromotorischen Messungen benutzt wurde, war das Binantenelektrometer nach Dolezalek (Beschreibung siehe in der Zeitschrift für Elektrochemie **12,** 611 (1906). Dieses vorzüglich konstruierte Instrument gestattet noch Tausendstel-Volt (Milli-Volt) abzulesen, bei Benutzung von Spiegel und Skala und einer Hilfsladung von 100 Volt, zum Aufladen der geteilten Nadel. Vor jeder Messung wird bei Benutzung dieses Instruments der Nullpunkt durch Kurzschließen der Pole gemessen; häufig muß auch die Skala durch ein Normalelement geeicht werden; die gesuchte Spannung ergibt sich unter der von Dolezalek gut begründeten Annahme, daß die Ausschläge des Instruments der Spannung proportional sind. —

Es mag noch bemerkt werden, daß, falls ein Elektrometer nicht zur Verfügung steht, die Nachprüfung der hier beschriebenen Versuche auch mit der üblichen Poggendorfschen Kompensationsmethode geschehen kann, unter Benutzung des einfacheren Kapillarelektrometers.

[2]) Pflügers Archiv **106,** 599 (1905).

Eine ähnliche Reihe gilt für verschiedene Chloride:

$$— KCl, NaCl, BaCl_2, CaCl_2, MgCl_2 +$$

Bei diesen Reihen ist die Aufeinanderfolge der Salze die gleiche wie bei der Quellungsbeeinflussung von Kolloiden, (was Höber zugunsten der Quellungshypothese deutet, s. o. S. 11) und bei vielen anderen physikalischen und physiologischen Erscheinungen.

Das Gesamtresultat seiner Feststellungen faßt Höber in der folgenden Tabelle zusammen, in welcher ein Minuszeichen Wirkung im gleichen Sinne wie Kalisalze bedeutet, ein Pluszeichen entgegengesetzte Wirkung (positivierend), ein ± bedeutet keine Wirkung. Die Anzahl der Zeichen, gibt ein ungefähres Maß für die Größe der Wirkung; dieselbe ist im übrigen zahlenmäßig gering und nicht sehr konstant.

	K	Na	Ba	Ca	Mg
SO_4	— — —	—			±
Cl	— — —	±	±	±	±
Br		+			
J	— — —	+	±		±
NO_3		+	±		+
SCN	— — —	+ +	+		+ +

Diese Tabelle bringt es annähernd zum Ausdruck, daß man alle Salze nach der Wirkung ihrer Anionen und Kationen in Reihen der genannten Art einordnen kann.

Alle diese Salzwirkungen sind zeitlich reversibel, vorausgesetzt, daß die Einwirkung nicht zu lange dauert, sie haben also jedenfalls keine tiefgreifende Aenderung der Muskelsubstanz zur Folge. Wenn man z. B. einen Muskel erst in NaCl-, dann KCl- und dann wieder in NaCl-Lösung taucht, so stellt sich die ursprüngliche Kraft wieder ein.

4. Nachahmung der Stromerzeugung bei äusserer Asymmetrie durch „Öle". Während die Ursache des Verletzungsstromes nur schwierig zu analysieren ist, kann die Stromerzeugung durch äußere Asymmetrie einwandfrei festgestellt werden, denn sie kann durch wasserunmischbare, organische Flüssigkeiten („Öle") nachgeahmt werden, wie der Verf. gefunden hat.

Sehr viele „Öle" rufen dieselben elektromotorischen Erscheinungen hervor. Bringt man z. B. ein Phenol oder eine andere ähnliche organische Flüssigkeit zwischen NaCl- und KCl-Lösung, so erhält man Ströme von gleicher Richtung und Grösse, wie mit einem Gewebestück zwischen NaCl- und KCl-Lösung. Man mißt also die Kette:

Elektrode mit NaCl-Lösung	KCl-Lösung / Phenol	Elektrode mit NaCl-Lösung

Stromerzeugend hierin ist nur das System

— KCl-Lösung / Phenol / NaCl-Lösung +

Um eine derartige Anordnung zu messen, verwendet man einen Apparat gemäß beistehender Skizze (s. Figur 4). Das Phenol ist in eine U-förmig gebogene Röhre gefüllt; über der Phenolschicht befindet sich in dem einen Schenkel NaCl-, in dem anderen KCl-Lösung; die Elektroden sind mit NaCl-Lösung gefüllt.

Fig. 4.

Messung einer „Öl"kette.
Mit „Öl" ist hier jede beliebige organische Flüssigkeit, die sich nicht völlig mit Wasser mischt, bezeichnet.

Man mißt mit einer derartigen Anordnung eine elektromotorische Kraft von 0,012 Volt; andere organische Substanzen zeigen eine ähnliche Kraft wie die folgende Übersicht zeigt:

Salizylaldehyd	0,024 Volt	(NaCl gegen KCl-Lösung)
Guaiakol	0,011 „	(„ „ „ „)
Acetophenon	0,007 „	(„ „ „ „)
Benzaldehyd	0,016 „	(„ „ „ „)
Zimtaldehyd	0,012 „	(„ „ „ „)
Acetessigester	0,012 „	(„ „ „ „)
Toluidin	0,0 „	(„ „ „ „)
Lösung von m.-Nitrobenzolsäure in Nitrobenzol . .	0,044 „	(„ „ „ „).

Keine elektromotorische Kraft dagegen erhält man mit wassermischbaren Substanzen wie Äthylalkohol und Glyzerin; wasserunmischbare stickstoffhaltige Substanzen wie Anilin und dessen Derivate wirken ebenfalls nicht; reine Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol) können nicht

zu solchen Beobachtungen verwendet werden, weil sie eine zu geringe Leitfähigkeit haben.

Hiernach kann also der negativierende Kalisalzeffekt mit organischen Substanzen von der verschiedenartigsten Konstitution reproduziert werden; es müssen jedoch wasserunmischbare Substanzen sein. Auch beim lebenden Gewebe beruht die Erscheinung sicherlich auf der Wirkung der darin enthaltenen wasserunmischbaren Bestandteile.

Schwieriger ist die Frage nach der näheren Natur der im Gewebe wirksamen Substanzen zu beantworten. In dieser Hinsicht ist die von Loeb und dem Verf. angegebene Beobachtung[1]) von Bedeutung, daß man durch Extraktion von getrockneten und zerkleinerten tierischen und pflanzlichen Organen mittels Guaiakol „Öl"mischungen erhält, die einen größeren Kalisalzeffekt zeigen als das reine Guaiakol. Beispielsweise durch Extraktion von Froschmuskeln wurden Gemische hergestellt, die 0,020 Volt bis 0,045 (mit KCl gegen NaCl) zeigten, während doch reines Guaiakol (s. o.) nur 0,011 Volt zeigt. Ebenso verhalten sich Guaiakolextrakte von getrockneter Froschhaut, von Rindergehirn und Apfelschale.

Ferner ist es bemerkenswert, daß Lösungen von Lecithin und anderen Fettsubstanzen in Guaiakol einen größeren Kalisalzeffekt als reines Guaiakol ergeben. (Unvermischt könnte man solche Substanzen nicht messen wegen ihrer zu geringen Leitfähigkeit).

Wahrscheinlich ist also bei den Geweben der Kalisalzeffekt auf die darin enthaltenen Fette oder auf ähnliche Substanzen zurückzuführen. Die Tatsache, daß sehr viele verschiedene wasserunmischbare Substanzen denselben Effekt zeigen, darf aber in diesem Zusammenhang nicht übersehen werden. —

Nicht nur die negativierende Wirkung von Kalisalzen, sondern auch die äußere Asymmetrie, hervorgerufen durch andere Salze, kann durch „Öle" nachgeahmt werden; beispielsweise also die von Höber untersuchten Wirkungen der genannten Salzreihen.

So wie Höber die Systeme

NaCl / Gewebe / Na-Salze verschiedener Anionen

gemessen hat, stellen wir Ketten zusammen:

NaCl / „Öl" / Na-Salze verschiedener Anionen

[1]) Loeb und Beutner, Biochemische Zeitschrift 59, 195. (1914.)

so z. B.:

+ $NaCl$ / Phenol / Na_2SO_4 —	. . .	— 0,035	Volt
± „ / „ / $NaCl$ ±	. . .	± 0,0	„
— „ / „ / $NaBr$ +	. . .	± 0,001	„
— „ / „ / NaI +	. . .	+ 0,008	„
— „ / „ / $NaCSN$ +	. .	+ 0,023	„

Hierbei zeigt sich, daß auch für „Öl"ketten dieselbe Reihenfolge der Anionen gilt, welche Höber als ein Charakteristikum des lebenden Gewebes fand.

Noch einige weitere Beispiele hierfür mögen folgen. Mit Toluidin an Stelle von Phenol beobachtet man:

NaCl-Lösung gegen Na_2SO_4	. . .	— 0,120	Volt	
„ „ „ $NaCl$	. . . .	± 0,0	„	
„ „ „ $NaBr$	. . .	+ 0,036	„	in entgegen-
„ „ „ NaI	. . . .	+ 0,106	„	gesetzter Richtung.
„ „ „ $NaSCN$	. . .	+ 0,130	„	

Auch die Reihenfolge der Salze mit derselben Basis, wie sie Höber an physiologischen Objekten konstatiert hatte, läßt sich mit allen möglichen „Ölen" nachahmen. Hier folgen nur zwei Beispiele dafür:

$NaCl$ / Phenol / KCl	. . . . .	— 0,012	Volt	
„ / „ / $NaCl$	. . . .	± 0,0	„	(da symmetrisch)
„ / „ / $BaCl_2$	. . . .	+ 0,026	„	
„ / „ / $CaCl_2$	. . . .	+ 0,026	„	
„ / „ / $MgCl_2$	. . . .	+ 0,029	„	

oder mit Salizylaldehyd als Mittelleiter ergibt sich:

$NaCl$ / Salizylaldehyd / KCl	. .	— 0,007	Volt	
„ / „ / $NaCl$	. .	± 0,0	„	(da symmetrisch)
„ / „ / $BaCl_2$	.	+ 0,030	„	
„ / „ / $CaCl_2$	.	+ 0,040	„	
„ / „ / $MgCl_2$	.	+ 0,050	„	

Nahezu sämtliche „Öle" zeigen diese Reihenfolge der elektromotorischen Salzwirkung und sicherlich kann deshalb nicht von einer speziellen biologischen Eigentümlichkeit die Rede sein. Erwiesen ist damit nur, daß die wasserunmischbaren Bestandteile des Gewebes elektromotorisch aktiv sind. Es ist ein Beweis für die Theorie Ostwalds erbracht, daß die biologischen Ströme auf Wirkung der halbdurchlässigen Membranen zurückzuführen sind, denn die Membrane sind doch eben die wasserunmischbaren Gewebebestandteile.

Biedermann beobachtete, wie erwähnt, schon 1880 den negativierenden Kalisalzeffekt, aber als überzeugter Anhänger der Hermann-

schen Alterationstheorie konnte er nur eine Giftwirkung der Kalisalze als Erklärung heranziehen. Kalisalze sollen den Muskel töten, daher wäre also die abgestorbene Seite in KCl-Lösung negativ gegen die lebende.

Man findet auch in der Tat, daß ein frisch präparierter Muskel in KCl-Lösungen seine Erregbarkeit verliert, aber in destilliertem Wasser verliert er sie ebenfalls, und doch hat destilliertes Wasser den entgegengesetzten Effekt, wie KCl-Lösung: Die Ketten

+ NaCl-Lösung / Muskel / KCl-Lösung — und
— NaCl- „ / „ / destilliertes Wasser +

erzeugen Ströme in entgegengesetzter Richtung. Auch diese Beobachtung war Biedermann bekannt. Er erkannte den Widerspruch, suchte ihn aber durch die Annahme fortzudeuten, daß der Absterbeprozeß durch Wasser einerseits und durch KCl-Lösung andererseits in ihrem Wesen verschiedene Prozesse seien, da der wasserstarre Muskel noch eine Reizleitfähigkeit aufweist. Diese Unterscheidung zwischen verschiedenen Arten des Absterbens mag physiologisch berechtigt sein; aber wer wollte die Unsicherheit dieser Deutung bestreiten? Wenn die Alterationstheorie richtig ist, wenn für das absterbende Gewebe die Negativität kennzeichnend ist, warum besteht eine Ausnahme, ja sogar eine Verkehrung ins Gegenteil je nach der Art des Absterbens? [1])

5. Zusammenhang zwischen elektromotorischer Kraft und Eindringungsvermögen der Salze in das „Öl". Durch neue Experimente gelangen wir zu Beobachtungen, die die Ursache der elektromotorischen Kraft der „Öl"ketten weiter aufklären, und damit auch dem Problem der biologischen Stromerzeugung neue Möglichkeiten der Lösung eröffnen.

[1]) Es ist auch versucht worden, die Ionen-Permeabilitätstheorie, die oben beschriebene spezielle Hypothese Ostwalds, zur Erklärung des negativierenden Kalisalzeffektes heranzuziehen. Nach dieser Hypothese soll bekanntlich die semipermeable Membran normalerweise für positive Ionen leicht durchlässig, für negative schwer durchlässig sein. Höber nimmt nun als Arbeitshypothese an, daß die deletäre Wirkung der Kalisalze zur Folge hat, daß die Membran für Ionen beiden Vorzeichens durchlässig wird (Pflügers Archiv **106**, 599 (1905), Zeitschr. f. allgem. Physiologie **10**, 173 (1910). Auch mit Hilfe dieser Annahme kann indes durch die eben beschriebenen Experimente kein Beweis für die Ionen-Permeabilitätstheorie erbracht werden, denn die Durchlässigkeit irgend eines der zahlreichen „Öle", welche den Kalisalzeffekt zeigen, wird natürlich durch Berührung mit Kalisalzlösungen in keiner Weise geändert. Auch der Zusammenhang zwischen Eindringungsvermögen und elektromotorischer Kraft, der im folgenden erklärt wird, konstatiert nichts derartiges, sondern nur, daß ein Salz stärker als ein anderes eindringt.

Es ist erforderlich, durch eine bequem auszuführende Methode eine große Anzahl von „Öl“kettenkombinationen zu untersuchen. Ein hierzu geeigneter Apparat ist auf nebenstehender Fig. 5 abgebildet[1]). Das zu untersuchende Öl befindet sich in einer hakenförmig gebogenen Röhre, die mit der einen Elektrode fest verbunden ist. Der untere U-förmig gebogene Teil dieser Röhre ist mit dem „Öl“ gefüllt und taucht in ein Becherglas, in welches nacheinander die verschiedenen Lösungen eingefüllt werden. In jeder Lösung wird eine Messung ausgeführt, hierbei wird eine zweite Elektrode mit kapillarer Spitze zum Ableiten in das Becherglas getaucht. Jede Messung entspricht also der Anordnung:

Elektrode / „Öl“ / variable wäßrige Lösung / Elektrode.

Fig. 5.

Messung des elektromotorischen Effekts eines „Öls“ gegen verschiedene wässerige Lösungen.
(„Öl“ bezeichnet irgend eine wasserunmischbare Flüssigkeit.)

Die Differenz von zwei solchen Messungen ergibt die elektromotorische Kraft der Anordnung:

Elektrode / Lösung I / „Öl“ / Lösung II / Elektrode.
1 2 3 4

Die elektromotorische Kraft einer solchen Kette ist in erster Linie an den Berührungsstellen des „Öls“ mit den Lösungen I und II lokalisiert; ein gewisser Bruchteil jedoch auch an den Elektroden, also bei 1 und 4. Diese letztere ist indes für unsere Aufgabe ohne Interesse und müßte als störende Beigabe berechnet und abgezogen werden, um nur die elektromotorische Kraft der „Öl“kette selbst zu erfahren. Wählt man aber als Flüssigkeit in der Elektrode eine konzentrierte (gramm molekulare) KCl-Lösung, so ist nach der Nernstschen Theorie der Effekt bei

[1]) Diese Versuchsanordnung eignet sich bloß für „Öle“, welche schwerer als Wasser sind. Für leichte „Öle“ muß eine andere Versuchsanordnung gewählt werden.

1 und 4 sehr gering und kann vernachlässigt werden. In dieser Weise führen wir die Messungen durch.

Füllen wir beispielsweise Salizylaldehyd in das Röhrchen, so ergeben sich folgende Differenzwerte gegen die Messung mit $\frac{1}{10}$ molekularer NaCl-Lösung[1]), d. h. also Werte für die Kette:

$\frac{1}{10}$ molek. NaCl-Lösung / Salizylaldehyd / $\frac{1}{10}$ molek. variable Lösung:

$\frac{m}{10}$ Na_2SO_4 . .	— 0,003 Volt	$\frac{m}{10}$ KCl	— 0,024 Volt
$\frac{m}{10}$ $NaNO_3$ . .	— 0,000 Volt	$\frac{m}{10}$ Anilin HCl . . .	— 0,070 Volt
$\frac{m}{10}$ NaSCN . .	+ 0,015 Volt	$\frac{m}{10}$ Dimethylanilin HCl .	— 0,110 Volt

$\frac{m}{10}$ Na Salizylat + 0,035 Volt.

Auch mit anderen „Ölen" sind viele derartige Messungen ausgeführt worden, worüber die Zusammenstellung auf S. 26 Auskunft gibt. (Die Zahlen bedeuten Volt.)

Aus diesen Messungen ergibt sich, daß im allgemeinen die elektromotorische Wirkung der Salze bei allen verwendeten „Ölen" in der gleichen Richtung liegt. Bemerkenswert ist, daß Alkalisalze organischer Säuren stets ein positiveres Potential als Alkalisalze anorganischer Säuren zeigen und daß die Chloride organischer Basen, wie z. B. salzsaures Anilin oder Dimethylanilin ein erheblich negativeres Potential als anorganische Chloride, z. B. NaCl und KCl, zeigen. Man kann also feststellen, daß Salze mit einem „organischen" Bestandteil eine besonders hohe stromerzeugende Kraft bei den „Öl"-ketten hervorrufen, in positiver Richtung oder in negativer Richtung, je nachdem das positive oder negative Ion das „organische" ist. Es liegt nahe, eine gewisse Affinität des organischen Jon zu dem (organischen) „Öl" anzunehmen, doch ist mit

[1]) Es werden stets gleich konzentrierte Lösungen der verschiedenen Salze miteinander verglichen; der Salzgehalt einer Lösung wird jedoch nicht in Prozenten, sondern in Vielfachem oder Bruchteilen des Molekulargewichts gemessen. Bekanntlich bezeichnet man als „$\frac{1}{1}$ molekular" eine Lösung, welche im L soviel Gramme des betreffenden Salzes enthält, als das Molekulargewicht desselben beträgt. Um nach unseren „molekularen" Angaben den Prozentgehalt zu erfahren, müßte man also mit dem Molekulargewicht multiplizieren und mit 10 dividieren.

	o-Kresol	m-Kresol	p-Kresol	Phenol
$\frac{m}{10}$ NaCl	0,0	0,0	0,0	0,0
$\frac{m}{10}$ NaBr	0,0	— 0,002	+ 0,001	+ 0,001
$\frac{m}{10}$ $NaNO_3$	+ 0,010	+ 0,012	+ 0,010	+ 0,019
$\frac{m}{10}$ NaCSN	+ 0,025	+ 0,025	+ 0,025	+ 0,023
$\frac{m}{10}$ Na-Salizylat	+ 0,060	+ 0,072	+ 0,060	+ 0,045
$\frac{m}{10}$ Na-Benzoat	+ 0,066	+ 0,056	+ 0,060	+ 0,045
$\frac{m}{10}$ KCl	— 0,011	— 0,010	— 0,009	— 0,012
$\frac{m}{10}$ NH_4Cl	— 0,034	— 0,025	— 0,015	— 0,014
$\frac{m}{10}$ Anilin-HCl	— 0,087	— 0,084	— 0,067	— 0,039
$\frac{m}{10}$ Dimethylanilin-HCl	— 0,138	— 0,147	— 0,116	— 0,090

	Guaiakol	Benzyl-alkohol	Benzaldehyd	Azet-essigester
$\frac{m}{10}$ NaCl	0,0	0,0	0,0	0,0
$\frac{m}{10}$ Natr.-Salizylat	+ 0,084	+ 0,067	—	+ 0,067
$\frac{m}{10}$ Natr.-Benzoat	+ 0,057	+ 0,047	+ 0,050	+ 0,014
$\frac{m}{10}$ Natr.-Oleat	+ 0,095	+ 0,099	—	—
$\frac{m}{10}$ KCl	— 0,011	— 0,003	— 0,016	— 0,012
$\frac{m}{10}$ NH_4Cl	— 0,002	+ 0,015	— 0,010	— 0,006
$\frac{m}{10}$ Benzylamin-HCl	— 0,069	— 0,037	— 0,084	— 0,067
$\frac{m}{10}$ Anilin-HCl	— 0,059	— 0,035	— 0,074	— 0,045
$\frac{m}{10}$ Monomethylanilin-HCl	— 0,075	— 0,042	— 0,086	— 0,046
$\frac{m}{10}$ Dimethylanilin-HCl	— 0,091	— 0,051	— 0,100	— 0,052

einer derartigen unbestimmten Erklärung nicht viel gewonnen. Diese unbestimmte Affinität zeigt aber darin eine greifbare Wirkung, daß die Salze mit einem organischen Bestandteil stärker in das „Öl" eindringen als die rein anorganischen.

Man kann dies in einigen Fällen durch analytische Prüfung nachweisen, so z. B. bei salzsaurem Anilin und NaCl. Von zwei gleichen Portionen Guaiakol (oder einem anderen ähnlichen „Öl") schüttelt man die eine mit NaCl-Lösung, die andere mit Anilin-HCl-Lösung (hierbei müssen die Konzentrationen der wäßrigen Lösungen die gleichen sein sowie auch alle anderen äußeren Bedingungen). Nach Durchschütteln titriert man den Cl-Gehalt der beiden wäßrigen Lösungen. Man findet dann, daß der des organischen Chlorids erheblich geringer ist wie der von NaCl. Dies kann nur darauf zurückgeführt werden, daß das organische Chlorid in reichlicherem Maße als NaCl in das „Öl" übergegangen ist (d. h. für das organische Chlorid ist der Teilungskoëffizient „Öl": Wasser größer).

Eine solche analytische Prüfung läßt sich in anderen Fällen nicht so bequem ausführen, aber in fast allen Fällen kann man durch eine physikalische Messung leicht feststellen, daß die organischen Salze beim Schütteln stärker in das „Öl" als anorganische eindringen. Schüttelt man nämlich ein „Öl" mit der Lösung eines organischen Salzes, so wird die Leitfähigkeit beträchtlich mehr erhöht, wie wenn man das „Öl" ceteris paribus mit einer anorganischen Neutralsalzlösung schüttelt. Da bekanntlich anorganische Salze eine etwa gleiche Leitfähigkeit hervorrufen wie organische, so ist dies ein Beweis für das stärkere Eindringen der letzteren. Die Erhöhung der Leitfähigkeit durch Schütteln mit der betreffenden wäßrigen Lösung kann also näherungsweise als ein Maß für das Eindringen der Salze betrachtet werden.

Ein solcher Versuch wurde beispielsweise mit Guaiakol folgendermaßen ausgeführt: Verschiedene Portionen Guaiakol wurden mit gleich starken Lösungen verschiedener Salze durchgeschüttelt (unter völlig gleichen Bedingungen)[1]. Die Leitfähigkeit des Guaiakols, welche ursprünglich 0,2 rezipr. Megohm betrug, stieg in allen Fällen infolge des Durchschüttelns mit Salzlösung ganz erheblich und zwar auf 1,1 r. M. bei NaCl-Lösung, auf 15,5 bei Natr.-Salizylat-Lösung, auf 2,6 r. M. bei Natr.-Benzoat, auf 51,8 r. M. bei Natr.-Oleat-Lösung. Sollten diese Zahlen über den Einfluß der organischen Salze irgend einen Zweifel lassen, so sind die folgenden Messungen mit Chloriden organischer Basen noch

[1]) Es wurden je 12,5 ccm Guaiakol mit 50 ccm der betreffenden Lösung geschüttelt, die Konzentration der wäßrigen Lösungen war stets $^1/_{10}$ gramm molekular.

deutlicher. Die Leitfähigkeit des Guaiakols stieg nach Schütteln mit KCl-Lösung nur auf 1,7 rezibroke Megohm, mit NH_4Cl auf 1,0 r. M., dagegen mit Benzylamin-HCl auf 20,3 r. M., mit Anilin-HCl auf 9,1 r. M., mit Dimethylanilin-HCl auf 80 r. M.

Ähnliche Messungen lassen sich auch mit anderen „Ölen" ausführen. Beispielsweise steigt die Leitfähigkeit des o.-Kresol von 0,5 r. M., durch Schütteln mit KCl-Lösung auf 1,4, mit Dimethylanilin-HCl unter gleichen Bedingungen aber auf 540 r. M. Noch stärkere Differenzen wurden mit m.-Kresol betrachtet, dessen Leitfähigkeit von 3,2 r. M. mit KCl-Lösung geschüttelt, auf 8 r. M., mit Dimethylanilin-HCl auf 1400 r. M. stieg.

6. Beobachtungen über die zeitliche Umkehrbarkeit der Messungen mit „Öl"ketten. Auch durch Beobachtungen über die zeitliche Umkehrbarkeit der Messungen an den „Öl"ketten gelangt man zu einem Beweis für das verschieden große Eindringen der „organischen" und der „anorganischen" Salze. Man beobachtet folgendes: Die Messungen mit dem oben beschriebenen Apparat (Fig. 5) sind im allgemeinen völlig umkehrbar. Beispielsweise zeigen dies folgende Messungen mit Salizylaldehydketten. Das U-förmige Röhrchen wurde zunächst in eine $^1/_{10}$ molekulare KCl-Lösung getaucht und hiermit eine elektromotorische Kraft von 0,039 Volt gemessen, die etwa 2 Minuten als konstant beobachtet wurde; darnach wurde in $^1/_{10}$ mol. NH_4Cl-Lösung getaucht und nach 4—6 Minuten 0,052 bis 0,051 Volt gemessen. Dann wurde weiter in folgenden Lösungen gemessen:

in $^1/_{10}$ mol. $BaCl_2$ nach 8 bis 10 Minuten + 0,090 bis 0,093 Volt
in $^1/_{10}$ mol. $MgCl_2$ nach 14 „ 16 „ + 0,110 bis 0,114 Volt
in $^1/_{10}$ mol. $CaCl_2$ nach 18 „ 20 „ + 0,103 Volt
in $^1/_{10}$ mol. KCl nach 22 Minuten + 0,039 Volt.

Man sieht also, wie bei diesem Zyklus von Messungen die elektromotorische Kraft sich genau auf den ursprünglichen Wert einstellt, wenn die ursprüngliche Lösung wieder in Berührung mit dem „Öl" ist. Diese rasche zeitliche Reversibilität ist zweifellos dadurch bedingt, daß nur geringe Mengen des Salzes in die nicht-wäßrige Phase übergehen; hierdurch ist es möglich, daß beim Aufbringen einer frischen Lösung das neue Gleichgewicht sich sofort einstellt. *Diese Reversibilität bleibt aber aus, wie zu erwarten, bei Lösungen derjenigen (organischen) Salze, die einen hohen Teilungskoëffizienten haben, d. h. stark in das „Öl" eindringen. Denn bringt man einmal das „Öl" mit einer solchen Salzlösung, wie z. B. Anilinhydrochlorid, in Berührung, so kann die dadurch entstehende hohe Cl'-Konzentration durch NaCl-Lösung nicht leicht wieder ausgewaschen werden.*

Folgende Messungen mit m-Kresol sind ein Beispiel für solche Beobachtungen. Es war zuerst eine $^1/_{10}$ molekulare KCl-Lösung im Becherglas und hiermit wurde eine elektromotorische Kraft von + 0,012 Volt beobachtet. Als dann eine $^1/_{10}$ molekulare Dimethylanilin-HCl-Lösung in das Becherglas gefüllt wurde, stellte sich eine elektromotorische Kraft von — 0,116 Volt ein, die auch konstant blieb. Darauf wurde das mit m-Kresol gefüllte U-Rohr sorgfältig mit destilliertem Wasser gewaschen, die obere Schicht des Kresols zum Teil abgespült und wieder mit $^1/_{10}$ molekularer K Cl-Lösung in Berührung gebracht; trotzdem stellte sich nunmehr nicht mehr die alte elektromotorische Kraft von + 0,012 Volt ein, sondern — 0,061 Volt, es war also eine nicht umkehrbare Nachwirkung bestehen geblieben. Darauf wurde der Apparat auseinandergenommen, das untere U-Rohr mit frischem m-Kresol gefüllt; dann erst stellte sich die elektromotorische Kraft bei Eintauchen des U-Rohres im $^1/_{10}$ molekular KCl wieder auf den richtigen Wert von + 0,010 Volt ein.

Mit $^1/_{10}$ molekularer Natriumoleat-Lösung wurde dann gemessen + 0,120 Volt (längere Zeit als konstant beobachtet), dann wieder in $^1/_{10}$ molekular KCl-Lösung + 0,059 Volt, also auch in diesem Falle eine nicht umkehrbare Nachwirkung!

Beobachtungen dieser Art wurden mit allen möglichen anderen Kombinationen wiederholt. Immer zeigte es sich, daß solche Lösungen, welche hohe negative oder hohe positive Potentiale hervorrufen, eine unvollkommene zeitliche Reversibilität zeigen unter Versuchsbedingungen, bei denen sonst die Umkehrung momentan erfolgt. Zweifellos rührt dies daher, daß das Salz mit dem größeren Teilungskoëffizienten[1]) aus dem organischen Lösungsmittel nicht so leicht vollkommen ausgewaschen werden kann.

7. Messungen des elektromotorischen Verhaltens von binären Salzmischungen. Nach den bisher gemachten Erfahrungen ist zu erwarten, daß die elektromotorische Kraft sich nicht binär mit der Zusammensetzung der Lösung ändert, wenn man gemischte Lösungen untersucht. Salze, welche stärker eindringen, müssen in der Mischung die elektromotorische Kraft stärker beeinflussen wie schwächer eindringende Salze. Durch experimentelle Beobachtungen läßt sich dies bestätigen.

Wir beobachten in einem speziellen Fall z. B. folgendes: In eine $^1/_{10}$ molekulare K_2SO_4-Lösung getaucht, zeigt die Elektrode mit Guaiakol eine elektromotorische Kraft von — 0,034 Volt, in einer $^1/_{10}$ molekulare KCSN-Lösung dagegen + 0,134 Volt. (Beide Messungen bei Zimmertemperatur und als Differenz gegen eine $^1/_{10}$ molekulare NaCl-Lösung als Null-Wert.) KSCN als „organisches" Salz dringt stärker als K_2SO_4 in Guaiakol ein.

Mischt man diese beiden Lösungen derart, daß 90% K_2SO_4 auf 10% KSCN kommen, so schlägt trotz des geringen KSCN-Zusatzes die elektromotorische Kraft doch weitgehend nach der positiven Seite,

[1]) d. h. Eindringungsvermögen.

nämlich + 0,096 Volt. Umgekehrt aber ist ein Zusatz von K_2SO_4 zum KSCN fast ohne Wirkung. 90 % KSCN und 10 % K_2SO_4 geben eine Kraft von 0,133 Volt, also fast denselben Wert wie KSCN allein. Ein Zusatz von 10 % KSCN-Lösung zu K_2SO_4-Lösung ändert also die elektromotorische Kraft um 0,130 Volt; ein Zusatz von 10 % K_2SO_4 zu KSCN nur um 0,001 Volt.

Diese Beobachtungen sind ein stichhaltiger Beweis dafür, daß KSCN stärker eindringt; wie wäre es sonst möglich, daß dies Salz auch bei geringem Zusatz so ungleich stärker als K_2SO_4 auf die elektromotorische Kraft einwirkt?

Ein anderes Beispiel der gleichen Art geben die Messungen mit $CaCl_2$ und Trimethylamin-HCl. Eine Guaiakolelektrode in $^1/_{10}$ molekulare $CaCl_2$ getaucht, gibt eine Kraft von etwa + 0,05 Volt, Zusatz von 10 % Trimeth.-HCl erniedrigt dieselbe auf — 0,01 Volt; in $^1/_{10}$ molekulare Trimethylamin-HCl getaucht, mißt man — 0,042 und dieser Wert wird durch 10 % CaCl-Zusatz in kaum wahrnehmbarem Umfang um höchstens 0,001 Volt erniedrigt.

8. Zusammenfassung. Das Ergebnis der vorstehenden Experimente läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die Ströme, welche durch Verschiedenheit der beiden ableitenden Salzlösungen an einem Gewebestück hervorgerufen werden, lassen sich durch „Öle“ nachahmen; d. h. die Anordnungen

Lösung I / Gewebe / Lösung II und
Lösung I / „Öl“ / Lösung II

haben gleiche oder ähnliche elektromotorische Kraft. Es werden hierfür verschiedene praktische Beispiele beigebracht; u. a. wird die lange bekannte negativierende Wirkung von Kalisalzen künstlich nachgeahmt:

Es werden die Ketten verglichen

+ NaCl-Lösung / Gewebe / KCl-Lösung — und
+ NaCl-Lösung / „Öl“ / KCl-Lösung —.

Zahlreiche andere „Öle“ lassen ebenfalls eine negativierende Wirkung der K-Salze erkennen.

2. Des weiteren wird nach einer Erklärung für das Zustandekommen der Ströme bei den „Öl“ketten geforscht. Es ergibt sich, daß das Eindringungsvermögen der Salze in das „Öl“ (oder der Teilungskoëffizient) als Ursache angenommen werden muß, denn

a) Es rufen Salze mit organischem Bestandteil eine besonders hohe Stromkraft hervor (und zwar in positiver oder in negativer Richtung, je nachdem die Base oder die Säure des Salzes „organisch“ ist). Es ist von vornherein wahrscheinlich, daß die „organischen“ Salze besonders leicht in das „Öl“ eindringen.

b) Dieses stärkere Eindringen läßt sich nachweisen, durch chemisch-analytische Methoden und durch physikalische Methoden. Die physikalische Methode besteht darin, daß das „Öl“ mit der Salzlösung durchgeschüttelt wird, um dann die Zunahme der Leitfähigkeit des „Öls“ festzustellen. Unter gleichen Bedingungen erhöht sich die Leitfähigkeit durch Schütteln mit den „organischen“ Salzen außerordentlich viel mehr, wie bei Schütteln mit rein anorganischen Salzen.

c) Das stärkere Eindringen der „organischen“ Salze läßt sich auch daran erkennen, daß dieselben eine zeitliche Irreversibilität hervorrufen; die stark eindringenden

Salze werden eben aus dem „Öl“ nicht vollkommen entfernt, wenn man danach die Lösung eines schwach eindringenden Salzes mit dem „Öl“ in Berührung bringt.

d) In gemischten Lösungen mit einem stark und einem schwach eindringenden Salz wirkt das stark eindringende elektromotorisch unverhältnismäßig mehr als seinem Gehaltsanteil entspricht.

Anhang zum zweiten Abschnitt.

Ergänzende Messungen über die elektromotorische Einwirkung verschiedener Salze auf lebende Gewebe und „Öle“.

1. Mit Pflanzenteilen lassen sich die gleichen Beobachtungen wie an tierischen Organen machen; z. B. bezüglich der Reihenfolge der Salze KCl, NaCl usw. Die folgenden Versuche wurden mit dem Blatt einer Gummipflanze (ficus elastica) angestellt. In einer Apparatur, die der in Fig. 3 abgebildeten ähnlich ist, wurde dieses am Stil in ein Stativ eingespannt und von dort mit einer Elektrode zum Meßinstrument abgeleitet, während der untere Teil des Blattes in eine $^1/_{10}$ molekulare Lösung verschiedener Salze tauchte, wobei folgendes gemessen wurde:

KCl	0,013 Volt
NaCl	0,030 „
$BaCl_2$	0,048 „
$CaCl_2$	0,054 „
$MgCl_2$	0,056 „

Diese Werte sind besser konstant, reproduzierbar und reversibel wie diejenigen, die man an tierischen Organen messen kann.

Im allgemeinen sind an Pflanzen die elektromotorischen Effekte verschiedener Salzlösungen gegeneinander (bei gleicher Konzentration derselben) gering, so z. B. beobachtet man an einem Apfel mit $^1/_{10}$ NaCl gegen $^1/_{10}$ NaSCN nur 0,005 Volt, mit NaCl gegen KCl nur 0,007 Volt, während tierische Organe hiermit größere Kräfte ergeben.

Verdünnte Säuren ergeben an pflanzlichen Organen einen negativierenden Effekt. Man beobachtet z. B. an einem Apfel mit $^1/_{100}$ molekularer HCl-Lösung gegen $^1/_{100}$ molekularer KCl-Lösung 0,02 bis 0,03 Volt. Auch dieser Effekt läßt sich ebenso wie der negativierende Kalisalzeffekt mit zahlreichen „Ölen“ nachahmen, so z. B. mit m-Kresol ($^1/_{100}$ KCl gegen $^1/_{100}$ HCl 0,02 Volt), Amylalkohol (0,05 Volt), Azetophenon (0,07 Volt), Äther (0,08 Volt) und vielen anderen. Loeb und der Verfasser hatten gezeigt, daß auch Mischungen von Lezithin und anderen Fettkörpern diese Eigenschaft zeigen[1]).

2. Tabellen über die elektromotorische Wirkung der Höberschen Salzreihen bei 15 verschiedenen organischen Flüssigkeiten. Die Werte sind durch Differenzmessungen festgestellt; sie geben die Differenz gegen den Wert von $^1/_{10}$ molekularer KCl-Lösung, welcher gleich Null gesetzt ist. Die Konzentration der Lösungen ist $^1/_{10}$ molekular, die Zahlen bedeuten Tausendstel-Volt, die Genauigkeit der Messungen ist etwa 5 Milli-Volt.

---

[1]) Biochem. Zeitschr. **51**, 288 (1913).

	Guaia-kol	Azeto-phenon	Zimmt-aldehyd	Anis-aldehyd	Benz-aldehyd	Benzyl-alkohol	Azet-essig-ester
K_2SO_4 . .	—23	— 28	+ 25	—20	— 2	—40	—21
KCl . .	0	0	0	0	0	0	0
KBr . .	+ 8	+ 37	+ 32	+24	+ 6	+20	+ 3
KNO_3 . .	+25	+ 65	+ 58	+42	+12	—	—
KI . . .	+32	+104	+ 81	+75	+40	+50	+37
KNCS . .	+58	+133	+108	+94	+55	+57	+51
NaCl . .	+12	+ 8	+12	+11	+17	+30	+10
$CaCl_2$ . .	+70	+55	+15	+17	+22	+18	+50
$MgCl_2$ . .	—	+54	+10	+24	+24	—	—

	Salizyl-aldehyd	o-Kresol	m-Kresol	p-Kresol	Phenol	o-Toluïdin	m-Nitro-benzol gelöst in Nitrobzl.	Dimethyl-anilin in Nitro-benzol
Na_2SO_4 . . .	+21	—32	—15	—27	—24	—115	+52	+25
NaCl . . .	+24	+11	+10	+ 9	+12	+ 2	+49	0
NaBr . .	+17	+11	+ 8	+ 9	+13	+ 65	+46	+19
$NaNO_3$ . .	+22	+20	+22	+19	+30	+ 68	+46	+20
NaI . . .	+23	+18	+14	+16	+20	+133	+52	+67
NaCSN . .	+39	+36	+35	+34	+35	+140	+60	+91
KCl . . .	0	0	0	0	0	0	0	0
$CaCl_2$ . .	+39	+41	+50	+46	+39	+ 9	+49	— 3
$BaCl_2$ . .	+53	+37	+50	+43	+39	+ 6	+48	—
$MgCl_2$ . .	+70	+30	+47	—	+41	+11	+57	— 4

Die Reihenfolge ist, wie man sieht, bei fast allen Substanzen trotz ihrer Verschiedenheit ungefähr dieselbe, wie sie Höber durch Versuche am Muskel gefunden hat. Es bestehen aber auch Ausnahmen, d. h. gewisse Eigentümlichkeiten einzelner Salze, insbesondere weicht die Stellung der Nitrate häufig von der Regel ab. Hierzu ist aber zu bemerken, daß bei den Messungen mit tierischen Organen die Genauigkeit nicht so groß sein kann, daß nicht mit Sicherheit entschieden werden kann, ob nicht auch dabei eine etwas abweichende Reihenfolge u. a. sich zeigt.

3. Messungen, welche den Parallelismus von elektromotorischer Wirksamkeit und Eindringen eines Salzes in ein „Öl" beweisen.

Das Eindringungsvermögen verschiedener Salze in ein „Öl" (d. h. die Verteilungskoëffizienten) stuft sich in derselben Reihenfolge ab, wie die elektromotorische Wirksamkeit, und zwar findet man, wie nach der oben entwickelten Theorie zu erwarten, bei Vergleich verschiedener Salze des gleichen Kations, daß ein Salz um so stärker eindringt, je positiver sein Potential ist, so z. B. beim Vergleich verschiedener Kalisalze. Das Eindringungsvermögen wurde in der oben beschriebenen Weise durch Schütteln und Prüfen der Leitfähigkeit des „Öls" festgestellt.

Je 15 cc Guaiakol wurden mit je 50 cc der folgenden Salzlösungen geschüttelt, die spezifische Leitfähigkeit des Guaiakol betrug nach Schütteln mit

$^1/_{10}$ mol.	K_2SO_4	0,6	rez. Megohm
„	KCl	1,8	„ „
„	KBr	2,0	„ „
„	KNO_3	3,2	„ „
„	KJ	3,8	„ „
„	KSCN	9,6	„ „

Vergleicht man das Eindringen verschiedener Chloride, so findet man das umgekehrte Verhalten, indem Salze mit positivem Potential das geringste Eindringungsvermögen aufweisen, wie nach der Theorie zu erwarten; die folgenden Beobachtungen zeigen dies.

Die Leitfähigkeit des Guaiakol beträgt nach Schütteln (je 15 cc mit 50 cc) mit

$^1/_{10}$ mol.	KCl	1,8	rez. Megohm
„	NaCl	1,7	„ „
„	$CaCl_2$	0,3	„ „
„	$MgCl_2$	0,3	„ „

Auch hier zeigt sich also die bekannte Reihe der Kationen und Anionen.

(Alle diese Schüttelversuche wurden bei einer willkürlichen Temperatur durchgeführt, jedoch sämtliche unter genau denselben Bedingungen, so daß sie direkt miteinander vergleichbar sind.)

Auch mit anderen Ölen wurden solche Versuche durchgeführt; das Ergebnis ist in folgender Tabelle zusammengestellt, die Zahlen bedeuten Leitfähigkeit des betr. „Öl“ in reziproken Megohm nach Schütteln mit der vierfachen Menge der betr. Salzlösung.

	Benzaldehyd	p-Kresol	Zimmt-Aldehyd	10% Ölsäure in Guaiakol
KCl	1,5	8	0,3	1,8
KBr	2,1	11,4	0,6	3,0
KNO_3	2,8	13,2	—	—
KJ	2,8	—	10	3,9
KSCN	3,1	19,3	9,6	7,6
NaCl	1,0	6,7	—	1,3
$CaCl_2$	0,8	2	—	0,6

4. Elektromotorische Wirkung von homolog substituierten Aminen. Die Beobachtungen über die elektromotorische Wirkung der organischen Salze werden in bemerkenswerter Weise durch die Beobachtung ergänzt, daß in homologen Reihen die charakteristische Wirkung derselben sich mit der Anzahl der C-Atome verstärkt.

Dies zeigen die folgenden Versuche mit verschieden substituierten Aminen. Die elektromotorische Kraft der Kette:

$$+ \text{NaCl} \,/\, \text{„Öl“} \,/\, \text{Aminhydrochlorid} -$$

ist um so größer je höher substituiert das Amin ist.

	Benzaldehyd als „Öl“	Anisaldehyd als „Öl“
Ammonium-Hydrochlorid	0,010 Volt	0,012 Volt
Monoäthylamin-Hydrochlorid .	0,014 „	0,023 „
Triäthylamin-Hydrochlorid . . .	0,071 „	0,058 „
Tetraäthylamin-Hydrochlorid . .	0,089 „	0,066 „

	Guaiakol	Benzyl-alkohol	Benzaldehyd	Anisaldehyd	Acetessig-ester
Anilin-HCl . .	0,059 Volt	0,035 Volt	0,074 Volt	0,076 Volt	0,045 Volt
Monomethyl-anilin-HCl .	0,075 „	0,042 „	0,086 „	0,077 „	0,046 „
Dimethylanilin-HCl	0,091 „	0,051 „	0,100 „	0,081 „	0,052 „

Diese Beobachtungen sprechen auch für die Richtigkeit der Annahme, daß „organische“ Salze stärker in ein „Öl“ eindringen als anorganische.

5. Weitere Messungen über das elektromotorische Verhalten von Salzmischungen. Die folgenden Tabellen geben Differenzmessungen von „Öl“-ketten gegen $^1/_{10}$ mol. KCl-Lösung, die Gesamtkonzentration der Lösungen ist in jedem Falle $^1/_{10}$ molekular. Die Messungen bestätigen durchweg den vorwiegenden Einfluß der organischen (stark eindringenden) Salze auf die elektromotorische Kraft.

	Guaiakol	Acetophenon
K_2SO_4 rein	— 0,024 Volt	— 0,040 Volt
90 % „ + 10 % KSCN	+ 0,022 „	+ 0,088 „
80 % „ + 20 % „	+ 0,032 „	+ 0,096 „
50 % „ + 50 % „	+ 0,049 „	+ 0,115 „
20 % „ + 80 % „	+ 0,054 „	+ 0,123 „
10 % „ + 90 % „	+ 0,054 „	+ 0,125 „
KSCN rein	+ 0,060 „	+ 0,126 „
$CaCl_2$ rein	+ 0,066 „	+ 0,018 „
90 % „ + 10 % Trimethylamin-hydrochlorid	± 0,0	— 0,002 „
80 % „ + 20 % „ „	— 0,008 „	— 0,013 „
50 % „ + 50 % „ „	— 0,020 „	— 0,022 „
20 % „ + 80 % „ „	— 0,030 „	— 0,039 „
10 % „ + 90 % „ „	— 0,031 „	— 0,039 „
Trimethylaminhydrochlorid (rein)	— 0,032 „	— 0,040 „

Dritter Abschnitt.

Die Vorausberechnung der elektromotorischen Kraft der „Oel"-ketten aus der Salzverteilung nach den Grundsätzen der mechanischen Wärmelehre.

1. Nach den eben beschriebenen Experimenten gewinnt man den Eindruck, daß die biologische Stromerzeugung ein Vorgang ist, der sich physikalisch durchaus begreifen läßt. Ist doch schon der Nachweis gelungen, daß Systeme (Ketten) aus organischen Stoffen, ähnlich denen, die im Gewebe vorkommen, Ströme hervorrufen, wie Ketten mit Gewebeteilen. Die Stromerzeugung erscheint hiernach als eine Eigenschaft der organischen Materie, ähnlich wie Farbe, Dichte, Zähigkeit o. ä. andere physikalische Eigenschaften.

Was die weitausgreifenden Erklärungen betrifft, wie sie früher vielfach angestrebt wurden, welche einen Zusammenhang zwischen Stromerzeugung und gewissen Lebensvorgängen (Stoffwechsel) festzustellen suchten, so kann hierüber nichts Bestimmtes gesagt werden. Es erscheint zweckmäßiger, so weitgehende, noch unlösbare Probleme gar nicht erst zur Diskussion zu stellen. Wenn aber nur eine entfernte Aussicht geschaffen werden soll, es später einmal dahin zu bringen, so müssen zunächst unsere Kenntnisse nach der physikalischen Seite erweitert werden.

2. Allgemeine Gesichtspunkte bei der Berechnung von „Öl"ketten. Die neuere Physik und die physikalische Chemie haben gerade an derjenigen Stelle eine Lücke gelassen, welche für die Elektrophysiologie von entscheidender Bedeutung ist. Eingehende Untersuchungen liegen zwar über die Voltaketten vor, d. h. über die Kombinationen aus Metallen und wäßrigen Lösungen und ebenso über die Ketten, welche ausschließlich wäßrige Lösungen enthalten, aber gerade die Kombinationen aus wäßrigen Lösungen und wasserunmischbaren Flüssigkeiten, die „Öl"-ketten oder „biphasischen" Ketten sind kaum jemals einer Betrachtung gewürdigt worden. Und doch bieten sie dem Physiker wie dem Physiologen neue, interessante Gesichtspunkte. Außer den bisher festgestellten

empirischen Regeln ist eine gründlichere Erklärung anzustreben, so wie für die Voltaketten (Daniell-Element) auf der Grundlage der mechanischen Wärmetheorie.

Die Entstehung eines elektrischen Stromes nach der mechanischen Wärmetheorie aufzuklären, heißt die äquivalente Arbeitsleistung aufsuchen. So einfach wie bei dem Daniell-Element läßt sich indes bei der „Öl“kette dieser Nachweis nicht bringen. Es lassen sich nämlich bei der „Öl“kette die Veränderungen, die bei Stromfluß eintreten würden, nicht direkt beobachten, weil es wegen des hohen inneren Widerstandes gar nicht möglich ist, Strom durch das System hindurchzutreiben. Die elektromotorischen Kräfte sind ja auch nur mit einem empfindlichen, statischen Instrument zu messen, ein meßbarer Strom kommt dabei nicht zustande.

Trotzdem können die elektromotorischen Kräfte auf Grund der mechanischen Wärmetheorie erklärt werden, wenn man nachweist, in welcher Weise sich eine bestimmte Kette verändern würde, wenn ein Strom hindurchtreten würde.

Eine derartige arbeitsleistende Veränderung könnte bei den „Öl“-ketten etwa der Konzentrationsausgleich zwischen der salzarmen und der salzreichen Schicht sein, so z. B. in der NaCl / KCl-Kette:

$$+\ \mathrm{NaCl}\ \Big/_{\text{salzarm}}\ \text{„Öl“}\ _{\text{salzreich}}\Big/\ \mathrm{KCl}\ -.$$

Der Ausgleich zwischen den beiden verschiedenen Cl'-Konzentrationen.

Es fehlt aber noch der Nachweis, daß dieser Ausgleich bei Stromfluß durch die Kette vor sich geht. Dieser Nachweis gelingt in der gleichen Weise wie bei Konzentrationsketten mit Metallelektroden durch die bekannte Theorie von Nernst.

3. Die wesentlichsten Punkte der Nernstschen Theorie. Durch die bekannte Theorie von Nernst ist die thermodynamische Berechnung von elektromotorischen Kräften erst in ihrer vollen Bedeutung allgemein anerkannt worden, weil die Berechnung dadurch wesentlich vereinfacht wurde. Besonders tritt dies bei der Berechnung der sog. Konzentrationselemente zutage. Schon Helmholtz waren zwar diese Konzentrationselemente bekannt, aber seine Berechnung erscheint uns heute als zu umständlich.

Nernst erreichte die Vereinfachung durch Benutzung der Theorie der Lösungen von van't Hoff und der Ionendissoziationstheorie von Arrhenius.

Das am besten bekannte Konzentrationselement, die Kette

$$\mathrm{Ag}\ /\ \text{konzentr. } \mathrm{AgNO_3}\text{-Lösung}\ /\ \text{verdünnte } \mathrm{AgNO_3}\text{-Lösung}\ /\ \mathrm{Ag}$$
$$\longleftarrow$$

wird bekanntlich folgendermaßen berechnet. Man betrachtet die Veränderungen, welche bei Stromfluß in Richtung des Pfeiles durch das System eintreten. Es geht Silber von der Elektrode in die verdünnte Lösung über, diese wird also konzentrierter; umgekehrt wird aus der konzentrierten Lösung Silbermetall elektrolytisch an der anderen Elektrode niedergeschlagen. Die verdünntere Lösung nimmt also an Silbersalz zu, der Gehalt der konzentrierten nimmt ab; es findet ein Konzentrationsausgleich infolge des Stromflusses statt.

Die Arbeitsleistung, welche ein solcher Konzentrationsausgleich bestenfalls zustande bringen kann, läßt sich ebenso berechnen, wie der Druckausgleich zwischen zwei verschieden stark komprimierten Gasen, denn auf Grund der osmotischen Theorie der Lösungen nach van't Hoff gelten ja für verdünnte Lösungen und für Gase dieselben Gesetze und nach der Dissoziationstheorie von Arrhenius für Ionen ebenfalls. Die Arbeitsleistung des Konzentrationsausgleichs ist hiernach gleich $RT \ln \frac{c_1}{c_2}$. (R = Gaskonstante, T = absolute Temp., c_1 c_2 die beiden verschiedenen Konzentrationen). Diese Arbeit muß gleich derjenigen sein, die der Strom bei Durchgang durch das System zu überwinden hat, wenn ein Gramm Äquivalent Silber umgesetzt werden soll, d. h. gleich $E . F$ (worin E die gesuchte elektromotorische Kraft, F das Faradaysche Äquivalent ist[1]).

Hieraus ergibt sich $E = \frac{R . T}{F} \ln \frac{c_1}{c_2}$.

Die elektrolytischen Veränderungen, welche diese Kraft erzeugen, gehen an den beiden Grenzflächen der Elektroden und der wäßrigen Lösungen vor sich; es ist somit sicher, daß an diesen beiden Grenzflächen auch die elektromotorische Kraft lokalisiert ist; dies bedeutet, dass die elektromotorische Gesamtkraft in zwei Teilkräfte an den Elektroden zerfällt (welche man auch als Potentialdifferenzen bezeichnet). Jede einzelne Teilkraft kann natürlich nur durch die Konzentration der einen betr. Lösung beeinflußt werden und kann somit gleich $\frac{RT}{F} \ln c$ const. gesetzt werden. Wie sich aus dieser Darstellung ergibt, hat die Nernstsche Theorie die Zuhilfenahme irgendwelcher neuen Hypothesen oder neuer Definitionen nicht nötig.

Nernst hat bekanntlich noch den Begriff des „Lösungsdruckes" der Elektrode eingeführt, um dadurch den eigentümlichen physikalischen Charakter des stromtreibenden Vorganges in einem solchen Konzentrationselement zu veranschaulichen. Dieser Lösungsdruck wird durch die Größe „const" obiger Gleichung be-

[1]) F das Faradaysche Äquivalent ist bekanntlich die Strommenge, die ein Gramm Äquivalent elektrolytisch zersetzen kann.

Ferner sei hierzu bemerkt, daß die obige Ableitung nur unter der Voraussetzung gilt, daß der konzentrierten und der verdünnten Silbersalzlösung ein Überschuß einer indifferenten Neutralsalzlösung zugesetzt wird. Hierdurch wird vermieden, daß an der Berührungsstelle der beiden Silbersalzlösungen eine Kraft auftritt, welche durch Ionenwanderungsgeschwindigkeit bestimmt wird.

stimmt, ist aber seiner absoluten Größe nach nicht anzugeben, wenigstens nicht aus elektromotorischen Messungen[1]).

4. Stromlose Konzentrationsketten. Dieselbe Berechnungsmethode kann auch auf „Öl“ketten angewendet werden, denn es läßt sich nachweisen, daß die Phasengrenze zwischen „Öl“ und wäßriger Lösung ebenso wie die Phasengrenze zwischen Metall und wäßriger Lösung der Sitz einer elektromotorischen Teilkraft ist, die von dem Ionen- (oder Salz-) gehalt der Lösung, gemäß einem logarithmischen Gesetz, abhängt.

Die metallähnliche elektromotorische Wirkung eines „Öles“ beruht darauf, daß sich zwischen dem „Öl“ und der wäßrigen Lösung eine Phasengrenze herausbildet ganz so wie zwischen Metall und Salzlösung; das „Öl“ und das Wasser sind zwei unmittelbar aneinander grenzende Schichten von verschiedener Leitfähigkeit und verschiedenem Ionengehalt. Bei Stromfluß treten Ionen aus der einen Schicht in die andere über; es werden also dadurch an dieser Stelle ganz ähnliche Gegenkräfte hervorgerufen, wie an Metallelektroden. Man erreicht durchaus nicht dasselbe, wenn man zwei mischbare verschieden konzentrierte Lösungen übereinander schichtet. In diesem Falle entsteht keine scharfe Phasengrenze, weil die Kräfte der Diffusion alsbald einen Konzentrationsausgleich anbahnen[2]).

Die theoretische Aufklärung über das elektromotorische Verhalten der eigentlichen Phasengrenzen ist Arbeiten von Nernst und Haber zu verdanken (vgl. oben S. 12 u. 13); beide gelangen auf etwas verschiedenen Wegen zu demselben Ergebnis. Wir geben im folgenden einen Beweis wieder, der in etwas abgeänderter Weise etwa der Methode Habers entspricht.

Wir betrachten eine Kette von folgender Zusammensetzung:

Metall	Metallsalz gelöst in Wasser	Metallsalz gelöst in „Öl“	Metall

Die wäßrige und die „ölige“ Lösung des Salzes sollen in dieser Kette im Gleichgewicht miteinander stehen, d. h. die Verteilung der

[1]) Dies kommt daher, daß, wie bekannt, auch die Größe einer elektromotorischen Teilkraft nicht direkt bestimmt werden kann. Die Messung der Gesamtkraft gibt immer nur die Differenz mehrerer Teilkräfte niemals deren absoluten Wert.

[2]) Auch unter diesen Umständen entstehen bekanntlich elektromotorische Kräfte, welche jedoch durchaus anderen Gesetzen unterworfen sind. (Theorie von Nernst und Planck vgl. oben S. 16, Anm. 3.)

Salze soll so sein, wie sie sich nach längerem Schütteln einstellt. Bei dieser Verteilung ist die wäßrige und die „ölige“ Konzentration keineswegs einander gleich. Man kann deshalb eine solche Kette als eine Konzentrationskette auffassen, und ihre Kraft nach der Nernstschen Formel berechnen, sofern man nur die Teilkräfte an der Grenze von Metall und Lösung berücksichtigt; grenzen doch die beiden Metalle an zwei Lösungen von verschiedener Konzentration. Trotzdem kann nach den Grundsätzen der Thermodynamik diese Kette überhaupt keine elektromotorische Kraft haben, denn es ist in diesem Falle gar kein Vorgang möglich, der Arbeit leisten kann; trotz der verschiedenen Salzkonzentrationen in „Öl“ und Wasser ist kein Konzentrationsausgleich möglich, eben weil die beiden Lösungen unmischbar sind.

Die Verhältnisse liegen somit hier ganz anders als bei einer wahren stromgebenden Konzentrationskette. Die beiden verschieden konzentrierten Lösungen werden bei einer solchen durch geeignete Anordnung absichtlich getrennt gehalten, denn wenn sie sich durchmischen, so tritt ein Konzentrationsausgleich ein, und die Kette wird stromlos. Bei einer Kette mit zwei Phasen im Gleichgewicht wäre aber eine solche Trennung überflüssig, weil kein Konzentrationsausgleich möglich ist. Man könnte die beiden Lösungen durchschütteln oder in dünner Schicht verwenden; die Kette muß unter allen Umständen stromlos sein.

Diese Stromlosigkeit kann jedoch nicht daher rühren, daß die Teilkräfte an den Elektroden Null sind oder sich gegenseitig aufheben. Nach der Nernstschen Formel sind diese Potentialdifferenzen gleich

$$E_1 = \frac{RT}{F} \ln c_1 \,.\, \text{const.}_1$$

und

$$E_2 = \frac{RT}{F} \ln c_2 \,.\, \text{const.}_2.$$

Die Differenz dieser beiden Werte ergibt sich durchaus nicht gleich Null; es müßte denn für die Größe der Konstanten die spezielle Annahme gemacht werden:

$$\frac{\text{const.}_1}{\text{const.}_2} = \frac{c_2}{c_1}.$$

Diese Annahme kann unmöglich zutreffen, denn es würde daraus wieder folgen, daß das Verhältnis der Konzentration der beiden unmischbaren Lösungen selbst konstant ist, gleichgültig welches Salz in der wäßrigen Lösung enthalten ist. Es würde also besagen, daß alle Salze gleich stark aus der wäßrigen Lösung in das „Öl“ eindringen. Wie un-

zutreffend diese Annahme wäre, ergibt sich aus den Schüttelversuchen, die oben beschrieben wurden[1]) (siehe S. 27 u. f.).

Die Stromlosigkeit der Gesamtkette kann also nur daher rühren, daß die Wirkung der Teilkräfte an den Elektroden durch eine dritte Teilkraft aufgehoben wird, welche an der Grenzfläche der wäßrigen und der „öligen“ Lösung ihren Sitz hat. Eine solche kompensierende Teilkraft existiert zwischen „Öl“ und Wasser, da diese durch eine scharf definierte Phasengrenze getrennt sind, während zwischen zwei mischbaren wäßrigen Lösungen nur eine verschwommene Übergangszone vorhanden ist.

Die elektromotorische Teilkraft an der Phasengrenze von „Öl“ und Wasser läßt sich aus der Betrachtung der stromlosen Konzentrationskette auch berechnen.

Sie muß gleich und entgegengesetzt der Differenz der elektromotorischen Teilkräfte an den Elektroden der stromlosen Kette sein, also gleich

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2} \cdot \frac{\text{const.}_1}{\text{const.}_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2} \cdot \text{const.}$$

Die Ionenkonzentration im „Öl“ sowohl als auch im Wasser (c_1 und c_2) wirkt also logarithmisch auf diese Teilkraft ein. Bei Anwendung dieser Formel ist es indes wesentlich, daß man die Art der Ableitung derselben berücksichtigt. Hieraus ergibt sich, daß c_1 und c_2 Konzentrationen **desselben** Jon sein müssen, nicht etwa die Gesamt-Ionenkonzentrationen. Um überhaupt die Formel anwenden zu können, muß die Voraussetzung erfüllt sein, daß die beiden aneinandergrenzenden Phasen (die „ölige“ und die „wäßrige“) mindestens ein gemeinsames Ion haben. Nur auf die Konzentrationen dieses gemeinsamen Ion kommt es bei der Berechnung der Größe der Teilkraft an.

5. Stromgebende Konzentrationsketten mit „Öl“ statt Metall. Für eine stromgebende Konzentrationskette (wie z. B. die Nernstsche Silber-

---

[1]) Die Annahme, daß die Größen const._1 und const._2 selbst mit den Konzentrationen (c_1 und c_2) variabel seien, ist ganz und gar zu verwerfen. Ist doch aus der thermodynamischen Ableitung mit Sicherheit zu entnehmen, daß diese Werte eben von der Konzentration nicht abhängen, sondern nur von der Art der metallischen Elektrode und dem Lösungsmittel.

Ein Beweis für die effektive Existenz von Phasengrenzen soll trotzdem in diesen Versuchen nicht gesehen werden, da der Zustand der „Öl“phase nicht untersucht wird. Die Möglichkeit einer Erklärung auf anderer Grundlage, etwa nach Cremer, bleibt offen, obgleich für eine solche Erklärung sehr unnatürliche Annahmen nötig wären. Eine eingehende Diskussion über die Anwendbarkeit der Cremerschen Theorie findet sich im fünften Abschnitt.

salzkette) ist es sonach wesentlich, daß dieselbe außer den eigentlichen stromgebenden Phasengrenzen an den Metallelektroden auch Übergangsschichten zwischen mischbaren Schichten enthält; nur dann kommt ein Strom zustande. Offenbar kann man nun auch (stromliefernde) Konzentrationsketten zusammenstellen, welche Phasengrenzen zwischen „Öl“ und Wasser sowie Übergangsschichten enthalten.

Zu dieser Art von Konzentrationsketten gehören die „Öl“ketten, deren elektromotorische Kraft im vorigen Abschnitt bestimmt wurde.

+ Na-Oleat wäßr. Lösg. / Na-Oleat in „Öl“ salzreiche Schicht — NaCl in „Öl“ salzarme Schicht | NaCl wäßr. Lösg. —

In diesem Falle ist die Übergangsschicht innerhalb des „Öls“ zu suchen, zwischen der salzarmen und der salzreichen Schicht, welche durch das verschieden starke Eindringen der Salze aus der wäßrigen Lösung erzeugt werden; die Phasengrenzpotentiale ersetzen die Elektrodenteilkräfte.

Die Analogie beispielsweise zwischen den beiden Ketten

„Öl“kette: + $Na^{\cdot}$ in Wasser | $Na^{\cdot}$ konzentr. — $Na^{\cdot}$ verdünnt „Öl“-Lösung | $Na^{\cdot}$ in Wasser —
(Na-Oleat) (NaCl)
←——————→ Stromrichtung

Nernstsche Kette: + Ag-Metall / $Ag^{\cdot}$ konz. — $Ag^{\cdot}$ verdünnt / Ag-Metall —

besteht in folgendem:

1. bei beiden Ketten sind außenstehend zwei identische Phasen angeordnet, nämlich:

   bei der Nernstschen Kette die beiden Ag-Elektroden,

   bei der „Öl“kette die beiden wäßrigen Lösungen (diese haben gleiche $Na^{\cdot}$-Ionenkonzentrationen, sind also in bezug auf ihre elektromotorische Wirksamkeit gleichwertig).

2. Dazwischen ist bei beiden Ketten eine in sich inhomogene Phase, nämlich:

   bei der Nernstschen Kette die wäßrige Phase, welche links konzentriert, rechts verdünnt ist;

   bei der „Öl“kette die „Öl“phase, welche ebenfalls links konzentrierter als rechts ist (infolge verschieden starken Eindringens der Salze in das „Öl“).

Experimentell tritt die Änlichkeit dadurch zutage, daß beide Ketten dieselbe Stromrichtung aufweisen, nämlich innerhalb der mittleren inhomogenen Schicht vom verdünnten zum konzentrierten.

Bekanntlich bezeichnet man eine Kette wie die Nernstsche als „Konzentrationskette in bezug auf „Ag-Ionen“; oder die

Elektroden als „reversibel in bezug auf Ag-Ionen". Man müßte analog die genannte „Öl"kette als Konzentrationskette in bezug auf Na-Ionen bezeichnen. Die Richtung ist in beiden Fällen die gleiche, weil die Ionen, auf die es ankommt, dieselbe Ladung haben. Die Wirkung des Stromflusses ist in beiden Fällen ein Konzentrationsausgleich, indem positive Ionen in die verdünntere Lösung hineingetrieben, aus der konzentrierteren herausgetrieben werden.

6. Theoretische Erklärung der entgegengesetzten elektromotorischen Wirkung von organischen Natriumsalzen und organischen Chloriden. Das Experiment hatte ergeben, daß organische Chloride ebenso wie Alkalisalze organischer Säuren einen deutlichen elektromotorischen Effekt hervorrufen, jedoch in entgegengesetzter Richtung.

Ist es möglich, auf der Grundlage der eben erklärten thermodynamischen Theorie diese entgegengesetzte Richtung zu erklären? Nur wenn dies gelingt, kann die Theorie als gültig anerkannt werden. In der Tat ist nun diese Frage zu bejahen, denn bei dem Vergleich zwischen der Nernstschen Ag-Salzkonzentrationskette und der „Öl"-kette mit Na-Oleat gegen NaCl konnte nur deshalb eine vollkommene Analogie und gleiche Richtung der elektromotorischen Kraft konstatiert werden, weil es in beiden Fällen auf die Reversibilität eines positiven Ion ankommt.

Bei einer Kette:

Dimethylanilin-HCl-Lösung / „Öl" / NaCl-Lösung

dagegen ist nur das negative Cl'-Ion allen drei Phasen gemeinsam. Es kann also nur von Cl'-Ionenreversibilität die Rede sein. Vergleicht man nach denselben Gesichtspunkten wie oben diese Kette mit der Silbersalzkette, so ergibt sich folgendes Schema:

— Cl' in Wasser / Cl' konzentr. — Cl' verdünnt / Cl' in Wasser +
„öl"ige Lösung
(Dimethylanilin HCl) (NaCl)

+ Ag-Metall / Ag˙ konzentr. — Ag˙ verdünnt / Ag-Metall —

Der stromtreibende Vorgang kann bei der Dimethylanilin-HCl-„Öl"kette nur darin bestehen, daß Cl'-Ionen aus der wäßrigen Lösung in die Cl'-ärmere Schicht hineingetrieben werden und umgekehrt aus der Cl'-reicheren Schicht Ionen in die wäßrige Lösung. Die Bewegung der Cl'-Ionen erfolgt also im gleichen Sinne wie die der Ag˙-Ionen in der Nernstschen Kette; dies bedeutet aber einen Stromfluß in entgegengesetzter Richtung, weil die Cl'-Ionen entsprechend ihrer negativen Ladung entgegen der Richtung des positiven Stromes wandern müssen.

Das Vorzeichen desjenigen Ion, welches den „Öl-" und Wasserphasen gemeinsam ist, entscheidet also nach der thermodynamischen Theorie über die Richtung der elektromotorischen Kraft einer „Öl"kette. Hiermit ist es begründet, warum Natriumsalze organischer Säuren gegen NaCl ein positives Potential ergeben, Chloride organischer Basen dagegen ein negatives. Da die Konzentrationen der wäßrigen Lösungen in allen Fällen dieselben sind, die „öligen" indes wegen des stärkeren Eindringens der organischen Salze verschieden, so liegen „Öl"-„Konzentration"ketten vor, welche im ersten Falle in bezug auf positive $Na^{\cdot}$-Ionen, im zweiten Falle in bezug auf negative Cl'-Ionen reversibel sind.

7. Vorausberechnung der elektromotorischen Kraft aus der Salzverteilung. Nicht bloß die Richtung, sondern auch die Größe der Kraft läßt sich mittels der Theorie vorausberechnen.

Die Gesamtkraft der „Öl"kette ist gleich der Differenz der Teilkräfte an den Phasengrenzen zwischen „Öl" und Wasser; d. h. also gleich

$$\frac{R \,.\, T}{F} \ln \frac{C_1}{c_1} \,.\, \text{const.} - \frac{R \,.\, T}{F} \ln \frac{C_2}{c_2} \,.\, \text{const.},$$

hierin bedeuten c_1 und c_2 die Konzentrationen in „Öl", C_1 und C_2 die Konzentrationen der wäßrigen Lösung, da diese gleich sind nach Voraussetzung ($C_1 = C_2$), so ist die obige Differenz gleich: $\frac{R \,.\, T}{F} \ln \frac{c_1}{c_2}$.

Die Ionenkonzentrationen in den „Öl"schichten (c_1 und c_2) sind auch nicht bekannt, wir setzen statt $\frac{c_1}{c_2}$ in erster Annäherung das Verhältnis der Leitfähigkeitszunahmen, die sich nach Durchschütteln des „Öls" mit den wäßrigen Lösungen ergibt. Da das „Öl" schon an und für sich eine geringe Leitfähigkeit besitzt, so ist diese in Abzug zu bringen. Das Verhältnis dieser Größen ist in die logarithmische Formel einzusetzen.

Als Beispiel mögen folgende Messungen mit Guaiakolketten genannt werden. Verwendet wurde ein Guaiakol mit einer Eigenleitfähigkeit 0,1 reziproke Megohm. Nach Schütteln mit $^1/_{10}$ molek. NaCl stieg die Leitfähigkeit auf 1,2 rezipr. Megohm, nach Schütteln mit $^1/_{10}$ molek. Dimethylanilin-HCl auf 59,0 rezipr. Megohm [1]).

[1]) Es wurde beide Male 15 cc Guaiakol mit 50 cc der betreffenden Lösung 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur durchgeschüttelt. Es ist anzunehmen, daß sich in dieser Zeit ein vollständiges Gleichgewicht in der Verteilung einstellt. Die Messung der Leitfähigkeit erfolgte bei 30°.

Hieraus berechnet sich bei Zimmertemperatur eine elektromotorische Kraft von $\frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1} = 0{,}058 \lg \frac{58{,}9}{1{,}1} = 0{,}100$ Volt, beobachtet wurde: 0,091 Volt.

Gleichzeitig wurden noch die folgenden anderen Lösungen unter gleichen Bedingungen mit Guaiakol geschüttelt, die Leitfähigkeit gemessen und die zugehörige elektromotorische Kraft gegen $^1/_1$ molek. NaCl-Lösung bestimmt.

Nach Schütteln mit	beträgt die Leitfähigkeit des Guaiakols	berechn. elektromotorische Kraft gegen $^1/_{10}$ NaCl	beobachtete elektrom. Kraft
$^1/_{10}$ molek. Anilin HCl	10,3 rezipr. Megohm	— 0,056 Volt	— 0,059 Volt
$^1/_{10}$ molek. KCl	1,9 „ „	— 0,012 „	— 0,011 „
$^1/_{10}$ molek. $MgCl_2$	0,3 „ „	+ 0,043 „	+ 0,045 „

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten liegt durchaus innerhalb der zulässigen Versuchsfehler.

Wenn man diese Berechnung der elektromotorischen Kraft aus Schüttelversuchen für Natriumsalze verschiedener Säuren durchführt und die so berechneten Werte mit den beobachteten vergleicht, so zeigt sich keine befriedigende Übereinstimmung, sondern höchstens ein annäherndes Parallelgehen. Dieser Mangel an quantitativer Übereinstimmung ist nicht auffallend, weil die Leitfähigkeit nur den Gesamtionengehalt proportional sein kann; für die elektromotorische Kraft kommt es aber speziell auf die Ionen an, welche beiden Phasen gemeinsam sind; beides ist nicht notwendigerweise dasselbe. In vielen Fällen beobachtet man deshalb nur einen Parallelismus, keine völlige Übereinstimmung zwischen den aus Schüttelversuchen berechneten Werten der Kraft und den wirklich beobachteten.

8. Es wurden auch mit anderen „Öl“ketten derartige Berechnungen angestellt, worüber die folgenden Tabellen näheres angeben.

1. „Öl“mittelleiter: Benzaldehyd.

Nach Schütteln mit	beträgt die Leitfähigkeit des „Öls“	berechnete elektromotorische Kraft	beobachtete Kraft
KCl . . .	1,5 rez. Megohm	+ NaCl / KCl — 0,010 Volt	0,015 Volt
NaCl . . .	1,0 „ „		
KBr . . .	2,1 „ „	— KCl / KBr + 0,008 „	0,006 „
KNO_3 . . .	2,8 „ „	— KCl / KNO_3 + 0,017 „	0,012 „

2. „Öl“mittelleiter: p.-Kresol.

Nach Schütteln mit	beträgt die Leitfähigkeit des „Öls“	berechnete elektromotorische Kraft	beobachtete Kraft
KCl . . .	8 rez. Megohm	— KCl / KNO_3 + 0,013 Volt	0,009 Volt
KNO_3 . . .	13,2 „ „		
KSCN . .	19,3 „ „	— KCl / KSCN + 0,022 Volt	0,025 „
NaCl . . .	6,7 „ „	— KCl / NaCl + 0,005 Volt	0,009 „
Natr.-Salizyl.	80 „ „	— NaCl / Natr.-Salizyl. + 0,063 Volt	0,081 „
Natr.-Oleat .	630 „ „	— NaCl / Natr.-Oleat + 0,117 Volt	0,120 „
Dimethyl-toluïdin HCl	1300 „ „	+ KCl / Dim.-Tol. HCl — 0,128 Volt	0,119 „

9. Berechnung für den Fall, dass die beiden verschiedenen Salze kein gemeinsames Ion haben. Obgleich die beschriebene Berechnungsmethode auf der Annahme aufgebaut ist, daß die beiden entgegengesetzten Salzlösungen ein gemeinsames Ion haben, so ist damit doch die Berechnung auch in solchen Fällen, in denen dies nicht zutrifft, keineswegs ausgeschlossen. Man verfährt dann so, daß man eine dritte Salzlösung, welche mit den beiden ersten ein gemeinsames Ion hat, in die „Öl“phase eingeschoben denkt, also die „Öl“phase in zwei Teile zerlegt und damit auch die Kette in zwei Teilketten. Beispielsweise für die Berechnung einer Kette:

Na_2SO_4-Lösung / „Öl“ / KCl-Lösung

würde man eine NaCl-Lösung eingeschoben denken:

Na_2SO_4-Lösung / „Öl“ / NaCl-Lösung / „Öl“ / KCl-Lösung.

Dadurch würde natürlich die elektromotorische Kraft in keiner Weise beeinflußt. Die Kette kann aber in die beiden Teilketten zerlegt werden:

— Na_2SO_4-Lösung / „Öl“ / NaCl-Lösung +
+ NaCl-Lösung / „Öl“ / KCl-Lösung —.

Jede einzelne dieser beiden Ketten kann, wie oben beschrieben, berechnet werden. Die Differenz ist gleich der elektromotorischen Kraft der ursprünglichen Kette. Durch Einschalten einer K_2SO_4-Lösung käme man offenbar auch zum Ziele.

10. Zusammenfassung. Die Methode zur Berechnung der elektromotorischen Kraft von „Öl“ketten mit zwei verschiedenen, aber gleich konzentrierten Lösungen.

Lösung eines stärker eindringenden Salzes / „Öl“ / Lösung eines schwächer eindringenden Salzes

gründet sich auf die thermodynamisch beweisbare Tatsache, daß die Phasengrenze zwischen „Öl" und Wasser der Sitz einer elektromotorischen Teilkraft von ähnlichen Eigenschaften wie eine Elektrodenteilkraft ist. Der thermodynamische Beweis hierfür gründet sich auf die Möglichkeit einer „stromlosen" Konzentrationskette:

Metall | wäßrige Salzlösung | „ölige" Lösung desselben Salzes im Gleichgewicht mit der wäßrigen | Metall

deren Gesamtkraft Null ist, indem die Elektrodenteilkräfte durch die Gegenwirkung einer Teilkraft zwischen „Öl" und Wasser aufgehoben werden. Hieraus folgt, daß die elektromotorische Teilkraft an der Grenze von „Öl" und wäßriger Lösung gleich ist:

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{\text{c-wäßr.}}{\text{c-Öl}} \cdot \text{const.}$$

Wendet man diese Formel auf eine „Öl"kette mit zwei verschieden stark eindringenden Salzen an, so ergibt sich für die Gesamtkraft:

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{\text{c-wäßr.}_1}{\text{c-Öl}_1} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{c-wäßr.}_2}{\text{c-Öl}_2}.$$

Nach der Ableitung kann diese Formel nur so angewendet werden, daß man als Konzentrationswerte die Gehalte desselben Ion nimmt; Voraussetzung ist also, daß die beiden Salze der wäßrigen Lösungen ein Ion gemeinsam haben.

Wenn, wie in allen vorliegenden Fällen, die wäßrigen Konzentrationen einander gleich sind, so ist die Gesamtkraft nach obigem einfach gleich $\frac{RT}{F} \ln \frac{\text{c-Öl}_2}{\text{c-Öl}_1}$; das Verhältnis dieser beiden Konzentrationen ist durch das verschieden starke Eindringen der Salze in das „Öl" gegeben und kann durch Messung der Salzverteilung im Gleichgewicht bestimmt werden. Diese Messung geschieht durch Schütteln des betreffenden „Öls" mit der wäßrigen Lösung; der Leitfähigkeitszuwachs, den das „Öl" hierbei infolge Übertreten von Salz erfährt, kann annähernd als proportional der Größe c-Öl (in vielen Fällen) angesehen werden; $\frac{\text{c-Öl}_2}{\text{c-Öl}_1}$ wird also gleich dem Verhältnis von zwei solchen Leitfähigkeitszuwachsen gesetzt.

Die Anwendung dieser Berechnungsmethode ergibt folgendes:

1. In allen Fällen läßt sich die Richtung der elektromotorischen Kraft richtig voraussagen. Insbesondere ist es völlig im Sinne der Theorie, daß Natriumsalze organischer Säuren gegen NaCl eine positiv gerichtete Kraft geben, Chloride organischer Basen dagegen eine negativ gerichtete, obgleich alle organischen Salze stärker als NaCl in das Öl eindringen. Diese entgegengesetzte Wirkung ist darauf zurückzuführen, daß im ersteren Falle ein positiv geladenes Ion ($Na^{\cdot}$) allen Phasen gemeinsam ist; im zweiten Falle ein negativ geladenes (Cl').

2. Die Größenordnung der Kraft läßt sich ebenfalls in allen Fällen vorausberechnen; in einigen Fällen läßt sich auch eine quantitative Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten erzielen.

Vierter Abschnitt.

Das elektromotorische Verhalten der Gewebe gegen Wasser und Verdünnung der ableitenden Lösungen.

1. In den folgenden Abschnitten wird eine Aufklärung angestrebt über die Ursache des positivierenden elektromotorischen Effekts, welchen reines Wasser als Ableitung auf einer Seite bei physiologischen Objekten ausübt. Dieser Effekt hängt mit vielen sehr verwickelten Bedingungen zusammen, die nur Schritt für Schritt analysiert werden können.

2. Frühere Untersuchungen über den Wassereffekt. Biedermanns Beobachtung (siehe oben S. 23) über die Wirkung des Wassers am Muskel blieb zunächst wenig beachtet. Oker-Blom[1]) beschreibt denselben Versuch 21 Jahre später, ferner auch Brünings[2]) mit isotonischer Zuckerlösung[3]) an Stelle von reinem Wasser. In dieser Ausführung zeigt der Versuch, daß der elektromotorische Wassereffekt in keiner Weise mit der osmotischen quellenden Wirkung zusammenhängt, welche das reine Wasser bekanntlich ausübt, denn die isotone Zuckerlösung wirkt in keiner Weise osmotisch auf den Muskel ein und doch tritt der positive elektromotorische Effekt genau so ein wie bei reinem Wasser. Orbeli[4]) wiederholte den Versuch mit ganzen Fröschen als Objekt, er untersuchte dabei außer der Wasserwirkung auch die elektromotorische Wirkung von verdünnten Salzlösungen (im Vergleich mit konzentrierteren).

Offenbar wirkt auch das reine Wasser nur als stark verdünnte Lösung, also von einer spezifischen Wirkung des Wassers als solchen kann keine Rede sein. Man muß berücksichtigen, daß auch das destillierte Wasser stets

---

[1]) Archiv f. d. ges. Physiol. 84, 191 (1901).

[2]) Archiv f. d. ges. Physiol. 117, 425 (1907).

[3]) Isotone Zuckerlösung ($^1/_4$ mol.) bedeutet eine Lösung von gleichem osmotischen Druck wie Blut und Lymphe.

[4]) Zeitschrift für Biologie, 54, 329 (1910).

Salze aus den Spuren von Gewebsflüssigkeiten (Lymphe usw.) aufnehmen wird, die jedem Gewebe anhaften. Abgesehen davon enthält bekanntlich auch das reinste Wasser Spuren von Elektrolyten.

Offenbar ist es aber ganz ungewiß und kaum zu ermitteln, wie groß die so entstehende Salzkonzentration ist. Folgerichtig ist es, für die Untersuchung von vornherein klare Verhältnisse zu schaffen; man beschränkt sich also auf Messungen von Systemen:

— Konzentrierte Salzlsg. / Gewebe / Verdünntere Lsg. desselben Salzes +

und bestimmt die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von den beiden verschiedenen Konzentrationen. Wir nennen dies den „elektromotorischen Konzentrationseffekt" an Geweben.

3. Untersuchungen von J. S. Mac Donald. Der Forscher, der zuerst eine solche Beziehung zwischen der elektromotorischen Kraft und der Konzentration nachgewiesen hat, ist J. S. MacDonald[1]). Er benutzte Kaltblüternerven als Versuchsobjekt. Die Lösungen verschiedener Konzentrationen benutzte er indes nicht als einseitige Ableitungen, sondern er legte den ganzen Nerven 5 Minuten lang in eine Salzlösung bestimmter Konzentration, um dann den Längsschnitt-Querschnittstrom (Verletzungsstrom) nach der üblichen Methode zu messen. Der Verletzungsstrom ist bei frisch herausgeschnittenen Nerven besonders groß (noch ehe derselbe in eine Salzlösung gelegt wird), wird aber dann geringer, je mehr der Nerv allmählich abstirbt. Legt man ihn in konzentrierte NaCl-Lösung, so verschwindet jede elektromotorische Kraft sofort. Legt man aber einen Nerv, der schon gar keine elektromotorische Kraft mehr hat, in Wasser oder in stark verdünnte Lösungen von HCl oder NaOH, so bemerkt man nun plötzlich wieder einen erheblichen Verletzungsstrom („recovered elektrom. force" nach MacDonald).

Für jeden Physiologen ist es selbstverständlich, daß die Behandlung mit verdünnten Salzlösungen, ganz besonders aber mit verdünnter Säure oder Lauge, dem abgestorbenen Nerven keine einzige Lebenseigenschaft zurückgeben kann; wirken doch diese Substanzen absolut tödlich auf das Gewebe ein. Man muß also aus diesen Versuchen folgern, daß der Verletzungsstrom kein Maß dafür ist, wieweit das Gewebe noch lebend ist. MacDonald unterscheidet deshalb zwischen demjenigen Anteil des Verletzungsstromes, der davon abhängt, ob der Nerv mehr oder weniger lebend ist, und demjenigen, der vom Salzgehalt abhängt. Indes, ein wahrnehmbares Kennzeichen dafür, wo das eine

[1]) Proceed. Roy. Soc. 67, 310 (1900).

aufhört und das andere anfängt, ist nicht vorhanden, wie MacDonald selbst zugibt[1]).

Für die vorliegende Untersuchung interessiert uns besonders die Frage nach der Ursache der stromerzeugenden Wirkung der verdünnten Lösungen. Da ist besonders zu konstatieren, daß die von MacDonald beobachteten Kräfte der Richtung nach mit denjenigen von Biedermann übereinstimmen. Die Übereinstimmung würde ohne weiteres zu erkennen sein, wenn MacDonald nur auf der einen Seite der ableitenden Elektrode verdünnt hätte, so wie es die früheren Experimentatoren beschrieben haben. Da er aber eine etwas andere experimentelle Anordnung gewählt hat, müssen seine Versuche mit anderen ähnlichen folgendermaßen verglichen werden.

Die beiden Stellen, an welchen der Nerv abgeleitet ist, sind: 1. an der langgestreckten, äußeren Oberfläche, 2. an dem sehr kleinen Querschnitt des dünnen Nervfadens. Auf diese Weise mißt man den Verletzungsstrom (Demarkationsstrom oder ähnliche Bezeichnung). 1. entspricht der unverletzten Stelle (Vorzeichen: +), 2. der verletzten (—). Denkbar wäre es nun, eine Benetzung des Nerven ausschließlich an der unverletzten Stelle vorzunehmen, etwa indem nur die langgestreckte Oberfläche mit verschieden stark salzhaltigen Lösungen befeuchtet wird. Es hat aber praktisch die gleiche Wirkung, wenn man so vorgeht wie MacDonald und den ganzen Nerven in die Lösung einlegt. Daß dabei auch der kleine Querschnitt von den verschieden starken Lösungen befeuchtet wird, ist ohne Bedeutung, weil erfahrungsgemäß der Einfluß der Konzentration an der verletzten Stelle sehr gering ist; Versuche an pflanzlichen Objekten, welche eingehend an späterer Stelle dieses Buches beschrieben sind, beweisen dies (siehe S. 135). Es liegt keine Veranlassung zu der Annahme vor, daß der Nerv sich in dieser Hinsicht anders verhält; der Einfluß der Konzentration beschränkt sich vornehmlich auf die unverletzte Oberfläche, Verdünnung der Spüllösung muß analog früheren Versuchen ein Positivwerden dieser Seite bewirken oder, da sie ohnehin positiv ist, ein Anwachsen des Verletzungsstromes; so hat es MacDonald auch tatsächlich beobachtet. Das gleiche zeigen Messungen des Verletzungsstromes an Pflanzenteilen mit gleichen Lösungen auf beiden Ableitungsstellen (siehe S. 136, Anm.); diese Versuche, welche völlig denen von MacDonald entsprechen, lassen deutlich erkennen, daß der Verletzungsstrom zunimmt, wenn man beide ableitenden Lösungen gleichzeitig verdünnt. (Außerdem ist zu berücksichtigen, daß nur dieser Längsschnitt von den Lösungen bespült und benetzt wird, in die man den Nerven legt. Dies ist durch die eigentümliche langgestreckte Form des Nerven bedingt; der Querschnitt durch den dünnen Nervfaden ist ja im Vergleich zu der Oberfläche so klein, daß dort überhaupt nichts merklich haften kann. Infolgedessen wird dort die in der Elektrode befindliche Lösung an den Nerven herantreten und die Salzlösung wieder verdrängen können.) —

Eine weitere Aufklärung seiner bemerkenswerten Beobachtung hat MacDonald selbst angebahnt, indem er eine quantitative Darstellung seiner Meßergebnisse zu geben versuchte. Er fand dabei, daß die

[1]) MacDonald sagt sehr prägnant: „There is no sign of any critical point marking the separation of two possible phenomena one a function of the condition of life, and the other a physical phenomenon dominated by the salt-content of the nerve and capable of continuation after its death.“ Proc. Roy. Soc. 67, 310.

elektromotorische Kraft (E) und die Konzentration (c) in logarithmischer Abhängigkeit voneinander sind, welcher er folgende empirische Form gab: $E = const._1 \lg \frac{const._2}{c}$. Die bekannte Nernstsche Formel, welche auf Grund theoretischer Überlegungen eine Beziehung zwischen E und c gibt, scheint MacDonald nicht gekannt zu haben; seine empirische Formel kommt derselben jedoch sehr nahe; der einzige Unterschied ist der, daß bei der Nernstschen Formel $\frac{RT}{F}$ steht, statt der empirischen Konstanten 1 von MacDonald[1]).

In der erfolgreichen Anwendung dieser empirischen Regel muß man einen entscheidenden Fortschritt erblicken. Es ist hier zum erstenmal gelungen, eine quantitative Gesetzmäßigkeit zur Anwendung zu bringen. Alle früheren Messungen hatten derartig schwankende Resultate ergeben, daß die Anwendung eines quantitativen Gesetzes — und wenn es auch nur ein unbestimmtes empirisches war — unmöglich erschien. MacDonalds Zahlen dagegen sind besser konstant und reproduzierbar.

Besonders beachtenswert ist, daß nach MacDonald verschiedene Elektrolyte — und zwar sogar so verschiedene wie Salz, Säure oder Lauge — einen Konzentrationseffekt in der gleichen Richtung hervorrufen; die Oberfläche des Nerven wird unter allen Umständen positiver, wenn die ableitende Lösung verdünnt wird, unabhängig davon, welcher Elektrolyt in der Lösung enthalten ist.

Man kann auch mit tierischen Muskeln die von MacDonald beobachteten Erfahrungen reproduzieren, wenn man eine Versuchsanordnung wählt, wie sie schon oben beschrieben worden (siehe Fig. 3 S. 17). Der Muskel z. B., ein gastrocnemius des Frosches, ist mit der Sehne an einem kleinen Stativ befestigt; sein eines Ende hängt in ein Becherglas, welches mit Lösungen verschiedener Konzentration gefüllt werden kann. Die Ableitung zum Meßinstrument geschieht durch zwei Elektroden; die eine ist in Berührung mit der Sehne, die andere ragt in das Becherglas. Durch die so bewirkte einseitige Ableitung des Muskels erreicht man das gleiche wie MacDonald durch Einlegen des ganzen Nerven in die betreffende Lösung.

4. Untersuchungen von J. Loeb und dem Verfasser über den Konzentrationseffekt mit unversehrten Pflanzenteilen. Man erhält konstantere und besser zu erklärende Konzentrationseffekte, wenn

[1]) Hierzu sei noch bemerkt, daß die Konstante 1 nach MacDonald nur bei demselben Versuchsobjekt konstant ist. MacDonald setzt sie gleich der ursprünglichen elektromotorischen Kraft vor dem Einlegen des Nerven in die betreffende Lösung, sie schwankt von 0,014—0,018 Volt.

man Pflanzenteile, statt (wie bisher) tierische Organe benutzt. Alle grünen Pflanzen sind bekanntlich mit einer festen, auch chemisch widerstandsfähigen Membran umkleidet, der sog. cuticula. Diese zeigt einen gleichgerichteten größeren Konzentrationseffekt wie die Oberfläche der herauspräparierten Nerven (Längsschnitt). Man kann aber nicht nur alle bisher bekannten Eigenschaften des Konzentrationseffekts mit pflanzlichen Versuchsobjekten wiederholen, sondern man beobachtet neue Eigenschaften, die bei der bisher angewandten unvollkommeneren Methode mit tierischen Organen der Beobachtung entgangen sind. Es handelt sich hierbei um folgende Erscheinungen: 1. Der Konzentrationseffekt ist bei hohen Konzentrationen kleiner als bei niedrigeren; diese charakteristische Veränderlichkeit zeigen alle Salze; 2. der Konzentrationseffekt ist zeitlich umkehr-

Fig. 6.

Messung des Konzentrations-Effekts an einem Apfel.

bar; 3. die Einwirkung von Nichtelektrolyten auf den Konzentrationseffekt ist der osmotischen Wirkung derselben entgegengesetzt.

Eine eingehende Untersuchung dieser Eigentümlichkeiten ist für das volle Verständnis für die Ursachen der biologischen Stromerzeugung wichtig. Die Ausführung dieser Untersuchungen geschah 1912 durch J. Loeb und den Verfasser [1]) und war der Ausgangspunkt für die biologischen Untersuchungen.

5. Beschreibung der Versuchsmethode, Veränderlichkeit des Konzentrationseffekts. Die Versuchsmethode zur Messung des Konzentrationseffekts ist die gleiche wie bei der Messung des negativierenden Kalisalzeffekts. Als pflanzliches Versuchsobjekt dient eine große Frucht, meist ein Apfel (vgl. Fig. 6) oder auch ein Blatt mit fester Oberfläche.

[1]) Loeb und Beutner, Biochemische Zeitschrift, **41**, 1 (1912).

Der Apfel liegt in einer flachen Schale, die nacheinander mit den verschieden konzentrierten Lösungen gefüllt wird [1]). Die Ableitung zum Meßinstrument erfolgt durch zwei Quecksilber-KCl-Lösung-Elektroden; die eine derselben taucht in die Lösung in der Schale, die andere ist direkt mit der oberen Seite des Apfels in Verbindung, nämlich mit einem Tropfen KCl-Lösung oben auf dem Apfel. Man führt zwei derartige Messungen aus, beispielsweise mit einer konzentrierten NaCl- und einer verdünnteren NaCl-Lösung in der Schale. Die Differenz ist dann gleich der Kette:

+ Verdünnte NaCl-Lösung / Apfelschale / Konzentr. NaCl-Lösung —.

Bei dieser Differenzmethode sind alle Fehler ausgeschaltet, die durch Ungleichmäßigkeit der Elektroden oder des physiologischen Objekts entstehen können.

Messungen mit der beschriebenen Versuchsanordnung ergaben z. B. folgende Differenzwerte:

$^1/_{10}$ mol. NaCl gegen $^1/_{50}$ mol. NaCl	0,029 Volt,	in einem anderen Fall	0,024 Volt
$^1/_{50}$ „ „ „ $^1/_{250}$ „ „	0,042 „	„ „ „ „ „	0,036 „
$^1/_{250}$ „ „ „ $^1/_{1250}$ „ „	0,041 „	„ „ „ „ „	0,038 „
Gesamtänderung von $^1/_{10}$ bis $^1/_{1250}$ mol.:	0,112 Volt,	in einem anderen Fall	0,098 Volt.

Der Konzentrationseffekt ist so gerichtet, daß die Seite mit der verdünnten Lösung positiv ist.

Bei jedem physiologischen Objekt fällt der Konzentrationseffekt etwas anders aus, was auf geringe Unterschiede der chemischen Zusammensetzung der Oberflächenschicht zurückzuführen sein dürfte. Auch mit anderen Salzen wurden solche Messungen ausgeführt, wobei sich zeigte, daß sie sämtlich gleich wirken. Eine Zusammenstellung des ausführlichen Versuchsmaterials findet man im Anhang zu diesem Abschnitt. Hier seien nur einige weitere Beispiele angegeben.

	Differenzwert der elektr. Kräfte an einem Apfel
$^1/_{10}$ mol. gegen $^1/_{50}$ mol. KCl-Lösung	0,028 Volt
$^1/_{150}$ „ „ $^1/_{250}$ „ „	0,035 „
$^1/_{250}$ „ „ $^1/_{1250}$ „ „	0,035 „
Gesamtänderung von $^1/_{10}$ bis $^1/_{1250}$ KCl:	0,098 Volt
$^1/_8$ mol. gegen $^1/_{40}$ mol. NaBr-Lösung	0,040 Volt
$^1/_{40}$ „ „ $^1/_{200}$ „ „	0,041 „
$^1/_{200}$ „ „ $^1/_{1000}$ „ „	0,042 „
Gesamtänderung von $^1/_8$ bis $^1/_{1000}$ NaBr:	0,123 Volt
$^1/_{1000}$ mol. gegen $^1/_{100}$ mol. NaOH-Lösung	ca. 0,05 Volt schwankend
$^1/_{1000}$ „ „ $^1/_{100}$ „ HCl- „	0,04 „

[1]) Bei analogen Versuchen mit Blättern wurde das Blatt an einem Stativ befestigt, so daß sein unterer Teil in das Glas mit der variablen Lösung hineinhing.

(Alle angegebenen Werte haben gleiche Richtung, verdünntere Lösung: +, konzentriertere: —.)

Die Richtung der Konzentrationswirkung stimmt auch mit der von MacDonald festgestellten überein und ebenso mit derjenigen der Nernstschen Silbersalzkonzentrationskette:

— Ag / verd. $AgNO_3$-Lösung — konz. $AgNO_3$-Lösung / Ag +.

Man erkennt dies, wenn man die Nernstsche Kette in veränderter Reihenfolge anordnet, nämlich mit einem Stück Silber in der Mitte zwischen zwei verschieden konzentrierten $AgNO_3$-Lösungen:

— Konzentr. $AgNO_3$-Lösung / Ag / Verdünnte $AgNO_3$-Lösung +

(vergleichbar mit der Kette:

— Konzentr. Salzlösung / Pflanzenteil / Verdünnte Salzlösung +).

Für fünffache Verdünnung, wie sie bei diesen Versuchen angewendet worden ist, sollte sich nach der Nernstschen Formel bei der Silbersalzkette ein Konzentrationseffekt von $0{,}058 \cdot \lg 5 = 0{,}040$ Volt erwarten lassen [1]; bei physiologischen Objekten zeigt der Konzentrationseffekt (gemäß vorstehenden Daten) eine regelmäßige Veränderlichkeit; er ist um so größer, je kleiner der Salzgehalt der Lösungen ist, und nähert mit sinkender Konzentration dem nach der Nernstschen Formel berechneten Wert [2]. Dieses Verhalten ist schon oben als eine besonders auffallende Eigentümlichkeit bezeichnet worden.

Trotz dieser Ähnlichkeit bleibt zwischen der Wirkung einer Konzentrationskette wie der Nernstschen und dem physiologischen Konzentrationseffekt der wesentliche Unterschied bestehen, daß im letzteren Falle alle möglichen verschiedenen Ionen in der gleichen Richtung wirken. Es wird sich zeigen, daß gerade mit diesem Punkte zahlreiche verwickelte Probleme zusammenhängen.

6. Die zeitliche Umkehrbarkeit des Konzentrationseffekts. Andere Beobachtungen über den physiologischen Konzentrationseffekt lassen sich mit den bekannten physikalischen Gesetzen bestens in Einklang bringen, so z. B. die oben auch genannte zeitliche Umkehrbarkeit. Wird in der

[1]) Jeder einzelne der hier angegebenen Werte stellt einen Mittelwert dar, da jede Messung nach einigen Minuten wiederholt wurde, um die Konstanz zu prüfen. Die Schwankungen betrugen bisweilen 1—2 Milli-Volt, meistens änderte sich die Einstellung überhaupt nicht. Die Präzision dieser Messungen übertrifft somit die anderer bioelektrischer Messungen erheblich.

[2]) Nach der Nernstschen Formel berechnet sich für 5-fache Verdünnung eine Kraft von 0,040 Volt, sofern in wäßriger Lösung positive und negative Ionen gleiche Wanderungsgeschwindigkeit haben. Ist dies nicht der Fall so ergeben sich wegen der Teilkräfte an dem Übergang zur Elektrodenlösung (s. o.) etwas verschiedene Werte.

beschriebenen Anordnung der Apfel in der Schale zuerst mit verdünnter, dann mit konzentrierter und schließlich wieder mit derselben verdünnten Lösung in Berührung gebracht, so stellt sich das ursprüngliche Potential sofort wieder ein. Beispielsweise wurde der Apfel in $^1/_{10}$ mol. NaCl-Lösung gelegt und hiermit 0,030 Volt gemessen; dann wurde die $^1/_{10}$ mol. Lösung gegen eine $^1/_{250}$ mol. desselben Salzes vertauscht, worauf die Kraft auf 0,100 Volt stieg; als diese nochmals gegen $^1/_{10}$ mol. NaCl zurückvertauscht wurde, sank die Kraft wiederum auf 0,029 Volt; jeder Wert wurde 2 Minuten lang konstant beobachtet.

Folgende Messungen derselben Art geben weitere Beispiele hierfür:

Apfel erst in	$^1/_{10}$	mol.	NaCl	gemessen	0,043	Volt
dann „	$^1/_{1250}$	„	„	„	0,141	„
schließlich wieder „	$^1/_{10}$	„	„	„	0,043	„
oder: erst	$^1/_{10}$	„	$MgCl_2$	„	0,057	„
	$^1/_{250}$	„	„	„	0,093	„
dann wieder	$^1/_{10}$	„	„	„	0,056	„

Diese zeitliche Umkehrbarkeit ist nach der Theorie zu erwarten, sofern ähnlich wie bei der Nernstschen Konzentrationskette die Grenzfläche oder die Phasengrenze zwischen Kutikula und variabler Lösung Sitz der elektromotorischen Kraft ist, nicht etwa die Kutikula selbst. Mit der Substanz der Kutikula geht also keine Änderung vor sich, wenn eine anders zusammengesetzte Lösung mit ihr in Berührung gebracht wird (oder jedenfalls nur eine sehr geringfügige), die Änderung der wäßrigen Lösung genügt, um die elektromotorische Teilkraft sofort zu ändern.

Es ist auch bemerkenswert, daß die zeitliche Umkehrbarkeit in denjenigen Fällen am vollkommensten ist, in welchen die Änderung der elekromotorischen Teilkraft dem Wert 0,040 Volt (für 5 fache Verdünnung) am nächsten kommt; d. h. also bei kleinen Konzentrationen. Bei hohen Konzentrationen dagegen, bei denen die Abweichung vom Nernstschen Gesetz besonders groß ist, ist auch die zeitliche Umkehrbarkeit nicht so vollkommen. Es liegt nahe, daß für beide Erscheinungen die Ursache die gleiche ist, und zwar wahrscheinlich eine tiefergreifende Veränderung der Substanz der Kutikula.

Ferner muß erwähnt werden, daß nur die vollständig glatten Oberflächen von unverletzten Pflanzenteilen eine solche zeitliche Umkehrbarkeit zeigen. Verletzte Oberfläche, d. h. also z. B. geschälte Äpfel lassen auch einen gewissen Konzentrationseffekt erkennen, aber die Umkehrbarkeit ist nicht so vollkommen. Offenbar hängt dies damit zusammen, daß die unebene Oberfläche der Schnittebene die Flüssigkeit, die ihr einmal anhaftet, wie ein Schwamm festhält, es ist also nicht möglich, die ganze Phasengrenze mit einer neuen Lösung zu bespülen.

7. Elektromotorischer Konzentrationseffekt und osmotische Wirksamkeit sind Eigenschaften, die einander ausschliessen. Man könnte an die

Möglichkeit denken, den elektromotorischen Konzentrationseffekt durch irgendwelche osmotischen Wirkungen zu erklären. Diese Deutung ist schon durch die Untersuchungen von Brünings am Muskel widerlegt (s. o.). Eine eingehendere Untersuchung über die elektromotorische Wirksamkeit von Nichtelektrolyten an Pflanzenteilen ergibt folgendes. Wir unterscheiden zwei Klassen von Nichtelektrolyten; solche, welche nicht die Zellmembranen durchdringen und deshalb osmotische Schrumpfung hervorrufen können und andererseits solche, welche leicht durchdringen und deshalb osmotisch wirkungslos sind. Zu der ersten Klasse gehören bekanntlich Zucker verschiedener Art, ferner Harnstoff u. a., zu der zweiten Klasse, Alkohole, Äther und die meisten anästhetisch wirkenden Substanzen. Das Experiment zeigt nun, daß nur die letzteren Substanzen, die durch Membranen hindurchgehen, einen elektromotorischen Konzentrationseffekt ausüben. Substanzen dagegen, welche nicht eindringen, also osmotisch wirksam sind, haben keinerlei Einfluß. Man kann also, wie oben angegeben, feststellen, daß osmotische und elektromotorische Wirksamkeit sich gegenseitig ausschließen.

Folgende Beispiele seien zum Beweis hierfür angeführt.

Es wurde die elektromotorische Kraft der Kette:

— Elektrode mit $^1/_{10}$ mol. NaCl / Apfel / $^1/_{100}$ mol. NaCl / Elektrode (mit $^1/_{10}$ mol. NaCl) +

zu 0,092 Volt bestimmt. Darauf wurde zu der $^1/_{100}$ mol. Lösung so viel Rohrzucker zugesetzt, daß die Gesamtkonzentration etwas über $^1/_2$ mol. war. Nachdem aller Zucker gelöst und die Lösung durchgemischt war, wurde die Kraft von neuem bestimmt, sie war vollständig unverändert geblieben, betrug also wie vorher 0,092 Volt.

Ähnliche Versuche konnten mit verschiedenen pflanzlichen Objekten wiederholt werden. Ebenso wie Zucker verhalten sich Harnstoff und Glyzerin, beides Stoffe, die durch die Zellwand nicht hindurchzugehen vermögen, also osmotisch wirksam sind.

Als Beispiel für die elektromotorische Wirksamkeit der (nicht osmotischen) Anästhetika dienen folgende Messungen mit Alkoholen.

Eine Kette:

— Elektrode mit $^1/_{10}$ mol. NaCl / Apfel / $^1/_{1000}$ mol. NaCl / Elektrode + mit $^1/_{10}$ mol. NaCl

hatte eine elektromotorische Kraft von 0,119 Volt.

Nach Zusatz von 5 % Äthylalkohol zu der $^1/_{1000}$ mol. Lösung sank die Kraft auf 0,117 Volt, nach Zusatz von 10 % Alkohol auf 0,110 Volt, nach Zusatz von 20 % auf 0,099 Volt, nach Zusatz von 40 % auf 0,083 Volt. Dieses Absinken der Kraft ist völlig umkehrbar, außer bei den höchsten Alkoholkonzentrationen.

Eine Kette:

+ Salzlösung ohne Alkohol / Apfel / dieselbe Salzlösung mit Alkohol —

hätte also eine Richtung der elektromotorischen Kraft, wie angezeigt. Wie man sieht, ist der Einfluß des Alkoholzusatzes nicht unerheblich.

8. Die künstliche Nachahmung des physiologischen Konzentrationseffekts mittels Salizylaldehyd. Auf Grund der eingehend erforschten Konzentrationswirkung bei physiologischen Objekten ist die künstliche Nachahmung derselben mit „Ölen" oder anderen organischen Substanzen gelungen. Vom rein experimentellen Standpunkt bietet diese Arbeit nichts Neues, denn der Apparat ist der gleiche, wie er zur Untersuchung der Wirkung verschiedener Salze bei „Ölketten" angewendet wurde (vgl. Fig. 5, S. 24). Eine systematische Durchprüfung verschiedener „Öle" ergibt, daß nur eine ganz bestimmte Klasse derselben einen Konzentrationseffekt zeigt, welcher dem physiologischen ähnlich ist, nämlich die „Öle", die eine Säure gelöst enthalten.

Ein solches „Öl" ist Salizylaldehyd, welches infolge oxydierender Einwirkung der Atmosphäre immer Salizylsäure enthält. Die Auffindung der elektromotorischen Wirkung dieser Substanz durch den Verfasser[1]) gab zuerst die Möglichkeit, alle Einzelheiten des physiologischen Konzentrationseffektes künstlich nachzuahmen. Bis dahin musste derselbe als eine spezielle Eigenschaft des physiologischen Objektes gelten, deren Zustandekommen ebenso geheimnisvoll war, wie die meisten anderen physiologischen Erscheinungen. Mit Salizylaldehyd gelang es jedoch, alle Besonderheiten des Konzentrationseffekts wie bei der Kutikula nachzuahmen. Damit waren alle vitalistischen Erklärungen oder hypothetischen Deutungen ausgeschaltet. Es folgte hieraus, daß die Kutikula auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung einen Konzentrationseffekt, wie er beobachtet wurde, zeigen muß. Offenbar enthält sie eine wasserunlösliche Säure von ähnlicher elektromotorischer Wirksamkeit wie Salizylsäure. Dasselbe ist bei anderen physiologischen Objekten die Ursache.

An der Hand folgender Messungen ist die Gleichheit des elektromotorischen Verhaltens deutlich zu erkennen.

	Konz.-Effekt mit Salizylaldehyd als Mittelleiter	Konz.-Effekt beim Apfel (zum Vergleich)
$^1/_2$ gegen $^1/_{10}$ mol. KCl-Lösung	0,021 Volt	0,020 Volt
$^1/_{10}$ " $^1/_{50}$ " " "	0,025 "	0,028 "
$^1/_{50}$ " $^1/_{250}$ " " "	0,034 "	0,035 "
$^1/_{250}$ " $^1/_{1250}$ " " "	0,041 "	0,035 "
Gesamtänderung von $^1/_2$ bis $^1/_{1250}$ mol.	0,121 Volt	0,118 Volt

[1]) Vgl. Zeitschr. f. Elektrochemie, 19, 319 (1913).

	Konz.-Effekt mit Salizylaldehyd als Mittelleiter	Konz.-Effekt beim Apfel (zum Vergleich)
$^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$ mol. NaCl-Lösung . .	0,024 Volt	0,024 Volt
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$ „ „ „ . .	0,026 „	0,036 „
$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$ „ „ „ . .	0,030 „	0,038 „
Gesamtänderung von $^1/_{10}$ bis $^1/_{1250}$ mol.	0,080 Volt	0,098 Volt
$^1/_{250}$ gegen $^1/_{1250}$ mol. Na_2SO_4 . . .	0,024 Volt	0,035 Volt

(Die Richtung des Konzentrationseffektes ist auch bei diesen Lösungen ebenso wie bei vielen anderen die noch geprüft wurden, die gleiche wie bei pflanzlichen Objekten [s. Anh. zum 4. Abschn.]).

Beim Vergleich dieser Messungen mit denen des Konzentrationseffektes an Pflanzenteilen ist weitgehende Analogie zu konstatieren: 1. Die Größenordnung ist bei den physiologischen Objekten und Salizylaldehyd dieselbe; 2. alle Salze wirken auch bei Salizylaldehyd in derselben Richtung; 3. das allmähliche Zunehmen des Konzentrationseffektes mit sinkendem Salzgehalt ist ebenfalls zu beobachten. —

Ferner läßt sich auch die zeitliche Umkehrbarkeit und der Einfluß der Nicht-Elektrolyte mit Salizylaldehyd nachahmen, wie die folgenden Beispiele zeigen.

Eine mit Salizylaldehyd gefüllte Elektrode wurde zuerst in eine $^1/_{10}$ mol. $CaCl_2$-Lösung getaucht und eine Kraft von 0,049 bis 0,050 Volt gemessen, dann nacheinander in verdünntere Lösungen, wobei die Kraft allmählich immer mehr stieg.

$^1/_{50}$	mol.	0,066	bis	0,068 Volt
$^1/_{250}$	„	0,094	„	0,091 „
$^1/_{1250}$	„	0,112 Volt		
$^1/_{6250}$	„	0,136 „		

[1]) Es wurde also die beschriebene hakenförmige Röhre mit Salizylaldehyd gefüllt, an eine Elektrode angeschlossen und nacheinander in KCl-Lösungen verschiedener Konzentration eingetaucht. In jeder Lösung wurde die elektromotorische Kraft gemessen. Die Differenzen von zwei solchen Messungen sind die hier angegebenen Werte. Da die ableitenden Elektroden mit konzentrierter (gramm-mol.) KCl-Lösung gefüllt waren, so sind die Veränderungen durch Diffusionspotentiale an der Grenze der Elektrodenflüssigkeit und der wäßrigen variablen Lösung zu vernachlässigen. Wenn KCl auch in der variablen Lösung enthalten ist, so sind diese störenden Differenzen völlig gleich Null, da K·- und Cl'-Ionen gleiche Beweglichkeit haben (vgl. Theorie von Nernst und Planck).

Dann wurde die Salizylaldehyd-Elektrode wieder in die konzentrierteren Lösungen getaucht und gemessen:

$^1/_{1250}$ mol.	0,112	Volt
$^1/_{250}$ „	0,089	„
$^1/_{50}$ „	0,066	„
$^1/_{10}$ „	0,048	„

Diese Zahlen zeigen, daß sich an einer „Salizylaldehyd-Elektrode" dieselben Werte einstellen, gleichgültig ob man in aufsteigender oder absteigender Reihenfolge die Konzentrationsstufen durchläuft. Die oben angegebenen Differenzwerte sind aus solchen Beobachtungen, die mit auf- und absteigender Reihenfolge der Konzentrationsstufe reversibel sind, gewonnen.

Über den Einfluß von Nicht-Elektrolyten auf die elektromotorische Wirkung der Salizylaldehyds geben die folgenden durch Differenzmessungen festgestellten Zahlen Aufschluß:

+ $^1/_{20}$ mol. KCl-Lsg. / Sal.-Ald. / $^1/_{20}$ mol. KCl + 10 % Alkohol — . . . . . 0,010 Volt
+ $^1/_{20}$ „ „ „ / „ „ / $^1/_{20}$ „ „ + 20 % „ — . . . . . 0,019 „

$^1/_{20}$ mol. KCl-Lsg. / Sal.-Ald. / $^1/_{20}$ mol. + $^1/_4$ mol. Rohrzucker . . . . . . 0,0 Volt.

Man sieht also, daß Alkohol dieselbe Wirkung ausübt, wie bei der Kutikula, während Rohrzucker ohne Einfluß bleibt. Auch in diesem Punkt ist also die Ähnlichkeit der elektromotorischen Wirkung vollkommen.

9. Nachahmung des physiologischen Konzentrationseffekts mit verschiedenen anderen Substanzen. Salizylaldehyd ist keineswegs die einzige Substanz, mit welcher man den elektrophysiologischen Konzentrationseffekt reproduzieren kann; alle wasserunmischbaren Substanzen mit sauren Eigenschaften zeigen einen solchen Konzentrationseffekt, meistens jedoch einen geringeren, so z. B. Benzaldehyd (Benzoesäure enthaltend); die Gesamtänderung der elektromotorischen Kraft bei einer Konzentrationsänderung von $^5/_2$ mol. bis zu $^1/_{1250}$ mol. KCl-Lösung beträgt in diesem Falle 0,098 Volt (gegen 0,139 bei Salizylaldehyd). Offenbar hängt dies damit zusammen, daß Benzoesäure eine schwächere Säure ist als Salizylsäure. Noch geringer ist der Konzentrationseffekt bei Phenol und verschiedenen Substitutionsprodukten desselben wie Kresol oder Guaiakol und ähnlichen Substanzen, welche nur schwach saure Eigenschaften haben. Beispielsweise zeigt Phenol für Verdünnung von $^1/_{10}$ auf $^1/_{1000}$ mol. nur 0,005 Volt, o-Kresol 0,006 Volt (bei Salizylaldehyd im gleichen Intervall 0,095 Volt). Löst man indes in diesen Substanzen eine starke Säure z. B. Salizylsäure auf, so steigt der Konzentrationseffekt ganz erheblich; beispielsweise bei o-Kresol von 0,006 auf 0,044 Volt.

Der Konzentrationseffekt kann jedoch nicht als Maß der Azidität angesehen werden, sondern wird noch durch andere Eigenschaften mitbestimmt. Dies zeigt sich daran, daß auch Ölsäure, verschiedene Fettsäuren oder Lezithin mit Kresol oder ähnlichen „Ölen“ vermischt einen beträchtlichen Konzentrationseffekt hervorbringen, obgleich sie in wäßriger Lösung kaum merkbare saure Wirkungen ausüben[1]). Die Vermischung mit Kresol ist für die Ausführung von Messungen erforderlich, da völlig reine Ölsäure so gut wie gar keine elektrolytische Leitfähigkeit besitzt. Der Konzentrationseffekt solcher Mischungen ist viel größer als der des Kresols allein, fast so groß wie der der pflanzlichen Kutikula, wie die folgenden Daten zeigen:

	10% Lezithin in m-Kresol gelöst	Apfelschale (zum Vergleich)
$^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$ molek. KCl-Lösung	0,035 Volt	0,028 Volt
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$ „ „	0,034 „	0,035 „
$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$ „ „	0,023 „	0,035 „
Gesamtänderung $^1/_{10}$ bis $^1/_{1250}$:	0,092 Volt	0,098 Volt
$^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$ molek. NaCl-Lösung	0,037 Volt	0,034 Volt
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$ „ „	0,030 „	0,036 „
$^1/_{250}$ „ $^1/_{250}$ „ „	0,022 „	0,038 „
Gesamtänderung von $^1/_{10}$ bis $^1/_{1250}$:	0,089 Volt	0,108 Volt

Allerdings zeigt die Lezithinmischung das Anwachsen des Konzentrationseffektes nicht ebenso wie das physiologische Objekt. In dieser Beziehung fällt ein Vergleich mit ölsäurehaltigen Mischungen günstiger aus.

	10% Ölsäure mit Guaiakol gem.	Apfelschale (zum Vergleich)
$^1/_2$ gegen $^1/_{10}$ molek. KCl-Lösung	0,028 Volt	0,020 Volt
$^1/_{10}$ „ $^1/_{50}$ „ „	0,028 „	0,028 „
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$ „ „	0,032 „	0,035 „
Gesamtänderung von $^1/_2$ bis $^1/_{250}$:	0,088 Volt	0,083 Volt

[1]) Vgl. Loeb und Verfasser, Biochem. Zeitschr. 51, 288 (1913).

Das Verhalten einer Mischung von Ölsäure und Guaiakol kommt demjenigen eines Pflanzenteils sehr nahe, auch diese Wirkung kann mit den verschiedensten Salzen nachgeahmt werden.

Daß gerade diese Messungen eine besondere physiologische Bedeutung haben, liegt auf der Hand, denn sie beantworten die Frage nach der chemischen Natur der spezifischen elektromotorisch wirksamen Substanz im Gewebe noch eingehender als die Untersuchungen mit Salizylaldehyd. Salizylsäure oder andere starke aromatische Säuren kommen meist in Geweben nicht vor, können also als direkte Ursachen der biologischen Ströme nicht in Betracht kommen, wohl aber Mischungen, die in mancher Hinsicht unseren Fettmischungen ähnlich sind. Indes wäre der Schluß, daß nur solche Fette im lebenden Gewebe elektromotorisch wirken können, doch zu weitgehend, denn gar zu groß ist die Zahl von ähnlich wirkenden Verbindungen.

In diesem Zusammenhang ist noch der folgende Versuch zu berücksichtigen, welcher dartut, daß die elektromotorisch wirksame Substanz eines grünen Blattes durch Extraktion mit Äther nicht entfernt werden kann. Ein großes Blatt des Gummibaumes wurde zunächst elektromotorisch geprüft und zwar mit $^1/_{10}$ gegen $^1/_{250}$ molekularer NaCl-Lösung, Differenz: 0,062 Volt; nach 4stündigem Liegen in Äther, wodurch das Blatt total entfärbt wurde, war die Differenz bei den gleichen Konzentrationen nicht etwa geringer geworden, sondern noch etwas gestiegen, nämlich auf 0,070 Volt. Nach 22stündigem Liegen stieg die Differenz sogar bis 0,076 Volt. Es kann hiernach also keine Rede davon sein, daß die gesamte elektromotorisch wirksame Gewebesubstanz aus einer Fettsubstanz besteht, sonst müßte sie durch Äther extrahiert werden.

10. Die elektromotorische Wirkung von basischen „Ölen" (Konzentrationseffekt in entgegengesetzter Richtung). Es liegt nahe, die Frage aufzuwerfen, welches das elektromotorische Verhalten von basischen „Ölen" bei Konzentrationsänderungen der wäßrigen Lösungen sein mag. Das Experiment zeigt, daß sie einen Konzentrationseffekt von der gleichen Art, aber in entgegengesetztem Sinne zeigen, sicherlich eine bemerkenswerte Erscheinung, obgleich sie keine direkte physiologische Bedeutung hat, denn basische „Öle" kommen in lebenden Geweben nicht vor.

Besonders gut lassen sich diese Erscheinungen mit Toluidin beobachten (und zwar mit Toluidin, welches etwas verharzt ist, da ganz reines Toluidin zu wenig leitet).

Die Kette + Konz. KCl-Lösung / Toluidin / Verd. KCl-Lösung — beispielsweise hat folgende elektromotorische Kraft:

bei $^1/_{10}$ molek. Lösung gegen $^1/_{50}$ molek. Lösung . . . . . . — 0,019 Volt
bei $^1/_{50}$ „ „ „ $^1/_{250}$ „ „ . . . . . . — 0,030 „

Die Richtung der Kraft ist (wie angedeutet) so, daß der negative Pol auf der Seite der verdünnten Lösung ist. Auch andere Salze zeigen einen ähnlichen Konzentrationseffekt; besonders KSCN-Lösungen. Mit diesen Lösungen kann man an Toluidin den Konzentrationseffekt innerhalb eines sehr großen Bereiches der Konzentrationen prüfen, sogar eine Verdünnung von 1 : 400000 ist noch elektromotorisch wirksam und ruft einen Effekt von ca. 0,3 Volt hervor. Einzelheiten über diese interessanten Messungen sind im Anhang zu diesem Abschnitt angegeben. Diese Zahlen zeigen, daß auch dieser entgegengesetzte Konzentrationseffekt sich mit verschiedenen Salzen reproduzieren läßt, und ferner, daß auch hier die allmähliche Abnahme bei steigender Konzentration stattfindet. Auch die zeitliche Umkehrbarkeit ist übrigens diesen Messungen eigen.

Andere Basen, wie z. B. Anilin, Methylanilin, a = Naphtylamin, Xylidin zeigen denselben Konzentrationseffekt wie Toluidin; Phenylhydrazin, welches nur sehr schwach basische Eigenschaften hat, zeigt einen geringen Konzentrationseffekt, aber auch in der gleichen Richtung. Bemerkenswert ist übrigens, daß auch Amylalkohol und Benzylalkohol einen geringen Konzentrationseffekt in dieser Richtung zeigen, nämlich 0,005 Volt resp. 0,015 Volt für 100fache Verdünnung. Diese Substanzen können höchstens minimale basische Eigenschaften aufweisen.

Andererseits läßt sich ein Beweis dafür, daß die spezifischen sauren Eigenschaften des Salizylaldehyds und die basischen des Toluidins den Konzentrationseffekt hervorbringen, dadurch erbringen, daß Zusatz von Base zur Säure oder umgekehrt Zusatz von Säure zur Base den Effekt erheblich schwächt.

Folgende Differenzwerte von elektromotorischen Messungen zeigen dies deutlich.

	Salizylaldehyd ohne Zusatz	Salizylaldehyd + 1% Toluidin	Toluidin ohne Zusatz	Toluidin + 1% Salizylaldehyd
$^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$ molek. KCl	0,025 Volt	0,005 Volt	−0,019 Volt	−0,001 Volt
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$ „ „	0,028 „	0,012 „	−0,030 „	−0,005 „
$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$ „ „	0,034 „	0,021 „	−0,026 „	−0,012 „
Gesamtänderung $^1/_{10}$ bis $^1/_{1250}$	0,087 Volt	0,038 Volt	−0,075 Volt	−0,018 Volt

II. Zusammenfassung. Tierische und pflanzliche Gewebe (unverletzte oder verletzt) zeigen eine Abhängigkeit ihrer elektromotorischen Kraft von der Konzentration der ableitenden Lösung; eine Kette:
+ Verdünnte Lösung eines Salzes / Gewebe / Konzentrierte Lösung desselben Salzes — hat also eine erhebliche meßbare Kraft. Dabei ist es gleichgültig, welches Salz in den beiden wäßrigen Lösungen enthalten ist.

Dieser elektromotorische Konzentrationseffekt kann mit säurehaltigen wasserunmischbaren, organischen Flüssigkeiten nachgeahmt werden.

Hiermit ist die Erscheinung vollkommen erklärt; in der Oberflächenschicht des Gewebes befindet sich eine wasserunmischbare Säure (wahrscheinlich Fettsäure), welche den Effekt hervorruft.

Vornehmlich wird in diesem Zusammenhang das elektromotorische Verhalten von Salizylaldehyd untersucht und festgestellt, daß es in allen Einzelheiten die elektromotorische Eigentümlichkeit der Rindensubstanz des pflanzlichen Gewebes (Kutikula) wiedergibt. Ebenso trifft dies mit einer Mischung von Phenol und Ölsäure zu, welche der chemischen Zusammensetzung nach der Substanz der Kutikula noch näher steht.

Basische „Öle“ zeigen einen Konzentrationseffekt in entgegengesetzter Richtung.

Anhang zum vierten Abschnitt.

Messungen des Konzentrationseffekts an physiologischen Objekten und „Ölen“.

1. Experimente von J. S. MacDonald. MacDonald legt exstirpierte Nerven in Elektrolytlösungen verschiedener Stärke. Er faßt seine Ergebnisse in dem Satz zusammen: „Solutions of NaOH, HCl, NaCl or KCl mainly affect the demonstrable value of the demarcation source according to their concentration.“ Als Beispiel seien die von ihm mit KCl-Lösungen gefundenen Werte mitgeteilt. Mit E bezeichnet MacDonald die Verletzungsstromkraft des frisch präparierten Nerven (etwa 0,018 Volt)

Nerv eingelegt in:	gemessen:	Differenz:
$^1/_1$ molek. KCl	E · 0,10 = 0,0018 Volt	
		0,0043 Volt
$^1/_2$ „ „	E · 0,34 = 0,0061 „	
		0,0047 „
$^1/_4$ „ „	E · 0,60 = 0,0108 „	
		0,0064 „
$^1/_8$ „ „	E · 0,90 = 0,0172 „	
	Gesamtänderung von $^1/_1$ bis $^1/_8$ molek.:	0,015 Volt

2. Elektromotorischer Konzentrationseffekt bei tierischen Organen. Exstirpierte Muskeln zeigen nur einen unregelmäßigen, nicht sehr erheblichen Konzentrationseffekt. Auch bei Untersuchungen anderer Autoren haben sich erhebliche Schwankungen ergeben. Der Konzentrationseffekt ist beim Muskel weniger deutlich als der Kalisalzeffekt. Beobachtet wurde z. B. mit $^1/_8$ gegen $^1/_{40}$ KCl ca. 0,002 Volt, $^1/_{40}$ gegen $^1/_{200}$ KCl ca. 0,006 Volt, $^1/_{200}$ gegen $^1/_{1000}$ ca. 0,008 Volt. Auch die Haut eines Frosches ist zu solchen Messungen nicht sehr geeignet, dagegen zeigt die menschliche Haut einen deutlichen und meist reversiblen Konzentrationseffekt, besonders die Fingernägel, wie die folgenden Differenzmessungen zeigen.

	Differenz der Kräfte am Fingernagel	Differenz bei Eintauchen des ganzen Fingers
$^{10}/_8$ gegen $^1/_8$ NaCl-Lösung	0,017 Volt	0,014 Volt
$^1/_8$ „ $^1/_{80}$ „	0,023 „	0,030 „
$^1/_{80}$ „ $^1/_{800}$ „	0,028 „	0,034 „
$^1/_{800}$ „ $^1/_{8000}$ „	0,030 „	0,020 „
Gesamtänderung für 10000fache Verdünnung:	0,098 Volt	0,098 Volt

Die Werte in der zweiten Rubrik sind größeren Schwankungen ausgesetzt als die in der ersten. Mit KCl statt NaCl wurden Differenzen von etwa gleicher Größe beobachtet.

Effekte ähnlicher Größe und Konstanz zeigt auch die Hornschale einer Schildkröte, nämlich:

$^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$ KCl	0,010 Volt
$^1/_5$ „ $^1/_{250}$ „	0,015 „
$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$ „	0,021 „
Gesamtänderung $^1/_{10}$ bis $^1/_{1250}$:	0,046 Volt

Hieraus kann man schließen, daß besonders keratinhaltige Teile einen deutlichen Konzentrationseffekt ausüben.

3. Konzentrationseffekt bei Pflanzen. Fast alle Pflanzenteile, besonders solche mit starker Kutikula zeigen einen sehr deutlichen, gut umkehrbaren Konzentrationseffekt. Bei allen hier angegebenen Differenzmessungen wurde eine vollkommene Umkehrbarkeit festgestellt, die Schwankungen betrugen nur ca. 0,003 Volt, woraus jeweils das Mittel genommen wurde.

Eingehend untersucht wurden Früchte und Blätter von verschiedenen grünen Pflanzen (Apfel, Tomate, Blatt einer Ficus elastica mit harter Kutikula sowie ein junger Weidensproß mit zarter Haut). —

Bei allen Messungen von Konzentrationswirkungen, wie sie hier beschrieben werden, sind die störenden Potentialdifferenzen an der Grenze von variabler Lösung und Elektrodenlösung nicht berücksichtigt. Diese Ungenauigkeit macht bei den meisten Salzen verschwindend wenig aus; völlig gleich Null ist sie bei KCl-Lösungen, da die Wanderungsgeschwindigkeit von K- und Cl-Ionen gleich ist. KCl-Lösungen werden deshalb vorzugsweise zur Feststellung des Konzentrationseffekts verwendet.

Konzentrationseffekt an einem Apfel (Schale nicht beschädigt).
(Konzentrationen sind stets in Gramm-Molekülen pro L ausgedrückt.)

$^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$ KCl	0,028 Volt		
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$ „	0,035 „	$^1/_{10}$ gegen $^1/_{100}$ NaCl	0,047 bis 0,050 Volt
$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$ „	0,034 „	$^1/_{100}$ „ $^1/_{1000}$ „	0,048 bis 0,050 „
$^1/_{1250}$ „ $^1/_{6250}$ „	0,034 „	$^1/_{1000}$ „ $^1/_{10000}$ „	0,050 „
Gesamtänderung von $^1/_{10}$ bis $^1/_{6250}$:	0,131 Volt	Gesamtänderung $^1/_{10}$ bis $^1/_{10000}$:	ca. 0,150 Volt

Verschiedene Natriumsalze:

	NaCl	NaBr	NaJ
$^1/_8$ gegen $^1/_{40}$	0,036 Volt	0,040 Volt	0,040 Volt
$^1/_{40}$ „ $^1/_{200}$	0,048? „	0,042 „	0,040 „
$^1/_{200}$ „ $^1/_{1000}$	0,043 „	0,040 „	0,040 „

$^1/_{20}$ gegen $^1/_{200}$ Na_2SO_4	0,042 Volt
$^1/_{200}$ „ $^1/_{2000}$ „	0,049 „

1/5 gegen 1/20	$Na_2C_2O_4$	0,023 Volt
1/20 „ 1/100	„	0,031 „
1/100 „ 1/500	„	0,036 „
1/500 „ 1/2500	„	0,040 „
Gesamtänd. 1/5 bis 1/2500:		0,130 Volt

1/6 gegen 1/30	$Na_3C_6O_7H$	0,019 Volt
1/30 „ 1/150	(Zitrat)	0,024 „
1/150 „ 1/750	„	0,035 „
1/750 „ 1/3750	„	0,035 „
Gesamtänd. 1/6 bis 1/3750:		0,113 Volt

Verschiedene Chloride:

1/10 gegen 1/50	LiCl	0,034 Volt
1/50 „ 1/250	„	0,032 „
1/250 „ 1/1250	„	0,029 „
Gesamtänd. 1/10 bis 1/1250:		0,095 Volt

1/8 gegen 1/40	$CaCl_2$	0,020 Volt
1/40 „ 1/200	„	0,035 „
1/200 „ 1/1000	„	0,043 „
1/1000 „ 1/5000	„	0,053 „
Gesamtänd. 1/8 bis 1/5000:		0,151 Volt

Säure und Alkali:

1/10 gegen 1/100	NaOH	0,030 Volt
1/100 „ 1/1000	„	0,064 „

1/100 gegen 1/1000	HCl	0,063 Volt
1/1000 „ 1/10000	„	0,043 „

Bei diesen letzten Messungen ist das Diffusionspotential an der Elektrode, welches bei Säure und Alkali nicht unerheblich ist, nicht berücksichtigt, die Richtung desselben ist derartig, daß sie sich bei Säure zu dem Effekt der Pflanzenschale addiert, bei Alkali umgekehrt subtrahiert.

Konzentrationseffekt an einer Tomate.

1/10 gegen 1/50	KCl	0,028 Volt
1/50 „ 1/250	„	0,030 „
1/250 „ 1/1250	„	0,032 „
1/1250 „ 1/6250	„	0,032 „
Gesamtänd. 1/10 bis 1/6250:		0,102 Volt

1/8 gegen 1/40	$CaCl_2$	0,013 Volt
1/40 „ 1/200	„	0,030 „
1/200 „ 1/1000	„	0,037 „
1/1000 „ 1/5000	„	0,038 „
Gesamtänd. 1/8 bis 1/5000:		0,118 Volt

1/10 bis 1/50	$MgCl_2$	0,019 Volt
1/50 „ 1/250	„	0,025 „
1/250 „ 1/1250	„	0,027 „
Gesamtänd. 1/10 bis 1/1250:		0,071 Volt

Konzentrationseffekt an einem Blatt von Ficus elastica.

		I. Beispiel	II. Beispiel		I. Beispiel	II. Beispiel
5/2 gegen 1/2	KCl	0,002 Volt	0,002 Volt	NaCl	0,011 Volt	0,011 Volt
1/2 „ 1/10	„	0,009 „	0,009 „	Dieselben Differenzen	0,012 „	0,012 „
1/10 „ 1/50	„	0,020 „	0,023 „		0,023 „	0,030 „
1/50 „ 1/250	„	0,031 „	0,032 „		0,036 „	0,042 „
1/250 „ 1/1250	„	0,035 „	0,036 „		0,038 „	0,042 „
Gesamtänd. 5/2 bis 1/1250:		0,097 Volt	0,102 Volt		0,120 Volt	0,137 Volt

1/2 gegen 1/10	$CaCl_2$	0,001 Volt
1/10 „ 1/50	„	0,012 „
1/50 „ 1/250	„	0,020 „
1/250 „ 1/1250	„	0,030 „
Gesamtänd. 1/2 bis 1/1250:		0,063 Volt

1/2 gegen 1/10	$BaCl_2$	0,003 Volt
1/10 „ 1/50	„	0,011 „
1/50 „ 1/250	„	0,023 „
1/250 „ 1/1250	„	0,029 „
Gesamtänd. 1/2 bis 1/1250:		0,066 Volt

$^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$	$MgCl_2$	0,014 Volt	$^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$	LiCl	0,026 Volt
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$	„	0,022 „	$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$	„	0,040 „
$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$	„	0,023 „	$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$	„	0,040 „
Gesamtänd. $^1/_{10}$ bis $^1/_{1250}$:		0,059 Volt	Gesamtänd. $^1/_{10}$ bis $^1/_{1250}$:		0,106 Volt

Konzentrationseffekt an einem Weidensproß.

$^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$	KCl . .	0,026 Volt
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$	„ . .	0,027 „
$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$	„ . .	0,031 „
Gesamtänd. $^1/_{10}$ bis $^1/_{1250}$.		0,084 Volt

3. Elektromotorischer Konzentrationseffekt bei sauren „Ölen“ Die Richtung des Effekts ist dieselbe wie bei Pflanzen, deshalb ist in den folgenden Tabellen das Vorzeichen fortgelassen, nur wo (ausnahmsweise) eine entgegengesetzte Änderung erfolgt, steht ein Minus.

a) Konzentrationseffekt an Salizylaldehyd.

		Aldehyd an Salizylsäure gesättigt	Aldehyd frisch destilliert und ohne Säurezusatz
$^5/_2$ gegen $^1/_2$	KCl . . .	0,018 Volt	0,004 Volt
$^1/_2$ „ $^1/_{10}$	„ . . .	0,022 „	0,013 „
$^1/_{10}$ „ $^1/_{50}$	„ . . .	0,024 „	0,024 „
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$	„ . . .	0,028 „	0,028 „
$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$	„ . . .	0,034 „	0,034 „
$^1/_{1250}$ „ $^1/_{6250}$	„ . . .	0,041 „	0,041 „
Gesamtänd. $^5/_2$ bis $^1/_{6250}$	. .	0,167 Volt	0,144 Volt

Änderung von $^1/_{10}$ bis $^1/_{6250}$ 0,127 Volt (zum Vergleich beim Apfel 0,131 Volt)
Änderung von $^5/_2$ bis $^1/_{1250}$ 0,126 Volt, bei Fehlen des Salizylsäurezusatzes 0,103 Volt (zum Vergleich beim Blatt 0,097 bis 0,102 Volt).

Bei allen folgenden Messungen: Aldehyd an Salizylsäure gesättigt.

$^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$	NaCl . .	0,023 Volt	$^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$	Na_2SO_4 .	0,016 Volt
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$	„ . .	0,025 „	$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$	„ .	0,018 „
$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$	„ . .	0,027 „	$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$	„ .	0,028 „
Gesamtänd. $^1/_{10}$ bis $^1/_{1250}$.		0,075 Volt			0,062 Volt

$^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$	$NaC_2H_3O_2$ (Azetat)	0,004 Volt	$^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$	$CaCl_2$ . .	0,018 Volt
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$	„	0,014 „	$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$	„ . .	0,023 „
$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$	„	0,031 „	$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$	„ . .	0,023 „
Gesamtänd. $^1/_{10}$ bis $^1/_{1250}$.		0,049 Volt			0,064 Volt

(zum Vergleich beim Blatt 0,062 Volt)

$^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$	NH_4Cl .	0,024 Volt
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$	„ .	0,026 „
$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$	„ .	0,030 „
Gesamtänd. $^1/_{10}$ bis $^1/_{1250}$.		0,080 Volt

b) **Konzentrationseffekt an verschiedenen Fettmischungen.**

	10 % Lezithin in m-Kresol	m-Kresol ohne Zusatz
$^1/_1$ gegen $^1/_{10}$ KCl . .	0,041 Volt	0,0 Volt
$^1/_{10}$ „ $^1/_{100}$ „ . .	0,052 „	0,007 „
$^1/_{100}$ „ $^1/_{1000}$ „ . .	0,041 „	0,020 „
Gesamtänd. $^1/_1$ bis $^1/_{1000}$.	0,134 Volt	0,027 Volt

10 % Lezithin in m-Kresol

$^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$ NaCl . .	0,037 Volt
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$ „ . .	0,030 „
$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$ „ . .	0,022 „
Gesamtänd. $^1/_{10}$ bis $^1/_{1250}$.	0,089 Volt

$^1/_2$ gegen $^1/_{10}$ Na_2SO_4 . .	0,027 Volt
$^1/_{10}$ „ $^1/_{50}$ „ . .	0,033 „
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$ „ . .	0,033 „
$^1/_2$ bis $^1/_{250}$	0,093 Volt

$^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$ $CaCl_2$ . .	0,018 Volt
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$ „ . .	0,018 „
$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$ „ . .	0,025 „
Ges.-Änd. $^1/_{10}$ bis $^1/_{1250}$ . .	0,061 „

	10 % Lezithin in Guaiakol	Guaiakol ohne Zusatz
$^1/_1$ gegen $^1/_{10}$ KCl . .	0,024 Volt	0,006 Volt
$^1/_{10}$ „ $^1/_{100}$ „ . .	0,057 „	0,021 „
$^1/_{100}$ „ $^1/_{1000}$ „ . .	0,046 „	0,016 „
Gesamtänd. $^1/_1$ bis $^1/_{1000}$.	0,127 Volt	0,043 Volt

	Guaiakol-Extr. aus Eigelb	Guaiakol-Extr. aus getrocknetem Muskel (Frosch)	Guaiakol-Extr. aus Haut vom Frosch	Guaiakol-Extr. aus getrockneten Apfelschalen	Guaiakol-Extr. a. getrockn. Apfelfruchtfleisch	Guaiakol gesätt. an Kephalin	Guaiakol + 10 Vol. % Triolein	o-Kresol + 10 Vol. % Ölsäure	o-Kresol ohne Zusatz
	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt
$^1/_{10}$ geg. $^1/_{50}$ KCl	0,029	0,025	0,027	0,024	0,019	0,037	0,025	0,013	0,001
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$ „	0,036	0,033	0,033	0,031	0,027	0,040	0,030	0,018	0,002
$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$ „	0,036	0,035	0,030	0,024	0,032	0,029	0,030	0,021	0,003

	Guaiakol gesätt. an Kephalin
$^5/_2$ gegen $^1/_2$ NaCl	0,027 Volt
$^1/_2$ „ $^1/_{10}$ „	0,037 „
$^1/_{10}$ „ $^1/_{50}$ „	0,037 „
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$ „	0,039 „
$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$ „	0,039 „
$^5/_2$ bis $^1/_{1250}$ . .	0,179 Volt

	10 % Ölsäure in Guaiakol
$^5/_2$ gegen $^1/_2$ KCl	0,006 Volt
$^1/_2$ „ $^1/_{10}$ „	0,028 „
$^1/_{10}$ „ $^1/_{50}$ „	0,028 „
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$ „	0,032 „
$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$ „	0,032 „
$^5/_2$ bis $^1/_{1250}$ . .	0,126 Volt

Wie die Tabellen zeigen, ist bei solchen Mischungen bei den höchsten Verdünnungen wieder ein Absinken des Konzentrationseffekts zu bemerken; bei biologischen Objekten ist dies nicht zu beobachten.

c) Konzentrationseffekt an verschiedenen Aldehyden, Phenolen, Estern usw.

	Salizylaldehyd gesätt. an Salizylsäure	Nitrobenzol gesätt. an Salizylsäure	Benzaldehyd gesätt. an Salizylsäure	Benzaldehyd gesätt. an Bensoësäure	Benzaldehyd frisch destilliert ohne Zusatz	Anisaldehyd gesätt. an Anissäure
$^5/_2$ gegen $^1/_2$ KCl	0,018 Volt	0,019 Volt	0,021 Volt	0,010 Volt	0,0 Volt	0,005 Volt
$^1/_2$ „ $^1/_{10}$ „	0,022 „	0,022 „	0,023 „	0,016 „	0,001 „	0,010 „
$^1/_{10}$ „ $^1/_{50}$ „	0,024 „	0,027 „	0,023 „	0,016 „	0,007 „	0,013 „
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$ „	0,034 „	0,028 „	0,027 „	0,027 „	0,023 „	0,022 „
$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$ „	0,041 „	0,030 „	0,035 „	0,029 „	0,028 „	0,030 „
Gesamtänd. $^5/_2$ bis $^1/_{1250}$	0,139 Volt	0,126 Volt	0,129 Volt	0,098 Volt	0,059 Volt	0,080 Volt

Diese Tabelle zeigt, daß Salizylsäure in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst denselben Konzentrationseffekt ausübt, dagegen ist der Unterschied erheblich bei demselben Lösungsmittel, je nach der Art der darin gelösten Säure, vgl. Benzaldehyd mit Benzoësäure, resp. mit Salizylsäure oder ohne Zusatz.

Daß andere Salze ebenfalls mit Benzaldehyd einen Konzentrationseffekt ergeben, zeigen die folgenden Daten:

$^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$	$CaCl_2$ . . .	0,015 Volt	} an Benzaldehyd
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$	„ . . .	0,016 „	
$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$	„ . . .	0,016 „	

	o-Kresol	m-Kresol	p-Kresol	o-Kresol gesätt. an Salizyls.	Benzophenon	Azetophenon	Guaiakol	Benzylalkohol	Amylalkohol	Äthyläther
	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt
$^1/_{10}$ geg. $^1/_{100}$ KCl	0,002	0,007	0,031	0,007	0,001	0,020	0,020	−0,008	−0,004	0,026
$^1/_{100}$ „ $^1/_{1000}$ „	0,004	0,020	0,032	0,038	0,020	0,022	0,022	−0,010	−0,0	0,037
	0,006	0,027	0,063	0,045	0,021	0,042	0,042	−0,018	−0,004	0,063

Bei einigen dieser Substanzen wird der Konzentrationseffekt wahrscheinlich durch geringe schwer zu entfernende Verunreinigungen (Säure) bestimmt; so z. B. bei Äthyläther. Bekanntlich ist dieser sehr oxydabel, wobei Säuren entstehen.

Aus ähnlichem Grunde zeigt z. B. Benzonitril einen Konzentrationseffekt:

$^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$ KCl 0,003 Volt, $^1/_{50}$ gegen $^1/_{250}$ KCl 0,023 Volt.

Durch Verseifung entsteht Benzoësäure, und diese ruft den Effekt hervor. Deshalb wird der Konzentrationseffekt auch größer, wenn Benzonitril einige Tage in Berührung mit Wasser stehen bleibt; schon nach 24 Stunden Berührung mit Wasser zeigte derselbe Benzonitril:

$^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$ KCl 0,034 Volt, $^1/_{50}$ gegen $^1/_{250}$ KCl 0,030 Volt,

also erheblich mehr.

Wahrscheinlich aus dem gleichen Grunde zeigen auch andere Substanzen, welche eine Säure abspalten können, einen Konzentrationseffekt, so z. B. die verschiedensten aliphatischen Ester wie Äthylazetat, Äthylbutyrat, Buthylazetat, Methylazetat; jedoch

treten in allen diesen Fällen sehr starke Schwankungen auf. Azetessigester gibt etwas konstantere Werte, und zwar zirka 0,05 Volt für tausendfache Verdünnung.

Über den Einfluß des Säuregehalts eines „Öls“ auf den Konzentrationseffekt geben folgende Versuche Aufschluß:

	Phenol + 1 % Benzoësäure	Phenol + $^1/_{10}$ % Benzoësäure	Phenol ohne Zusatz
$^1/_2$ gegen $^1/_{10}$ KCl .	0,002 Volt	0,0 Volt	0,0 Volt
$^1/_{10}$ „ $^1/_{50}$ „ .	0,008 „	0,004 „	za. 0,002 „
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$ „ .	0,023 „	0,013 „	za. 0,005 „
$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$ „ .	0,026 „	0,015 „	za. 0,010 „
Gesamtänd. $^1/_2$ bis $^1/_{1250}$	0,059 Volt	0,032 Volt	za. 0,020 Volt

Bei reinem Phenol sind die Messungen unsicher und schwanken stark, bei Zusatz von Benzoësäure dagegen werden sie konstant und reversibel.

4. **Elektromotorischer Konzentrationseffekt bei organischen Basen.** Der Konzentrationseffekt bei Basen ist dem bisher beobachteten entgegen gerichtet, daher mit — bezeichnet. Eingehend wurde das Verhalten des o-Toluïdin untersucht.

o-Toluidin

$^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$ KCl .	—0,016 Volt
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$ „ .	—0,030 „
$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$ „ .	—0,024 „
$^1/_{1250}$ „ $^1/_{6250}$ „ .	—0,022 „
Gesamtänd. $^1/_{10}$ bis $^1/_{6250}$	—0,092 Volt

$^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$ NaCl .	—0,021 Volt
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$ „ .	—0,034 „
$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$ „ .	—0,030 „
$^1/_{1250}$ „ $^1/_{6250}$ „ .	—0,013 „
Gesamtänd. $^1/_{10}$ bis $^1/_{6250}$	—0,098 „

$^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$ $CaCl_2$.	—0,025 Volt
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$ „ .	—0,026 „
$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$ „ .	—0,035 „
Gesamtänd. $^1/_{10}$ bis $^1/_{1250}$	—0,086 Volt

Diese Salze haben bei gleicher Konzentration das gleiche Potential d. h. die Ketten:

$^1/_{10}$ KCl / Toluïdin / $^1/_{10}$ NaCl
$^1/_{10}$ NaCl / „ / $^1/_{10}$ $CaCl_2$

haben keine Spannung (s. o.).

Bei den im folgenden untersuchten Salzen ist dies anders, sie haben schon in $^1/_{10}$ mol. Lösung eine negativ gerichtete Kraft gegen $^1/_{10}$ NaCl. Durch Verdünnen wird die Negativität nur wenig mehr größer.

a) + $^1/_{10}$ NaCl / Toluïdin / $^1/_{10}$ $K_4Fe(CN)_6$ . . . —0,10 Volt

$^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$ $K_4Fe(CN)_6$ . .	—0,015 Volt
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$ „ . .	—0,014 „
$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$ „ . .	—0,016 „
Gesamtänd. $^1/_{10}$ bis $^1/_{1250}$ . . .	—0,045 Volt

b) + $^1/_{10}$ NaCl / Toluïdin / $^1/_{10}$ NaFl . . . —0,10 Volt

$^1/_{10}$ gegen $^1/_{100}$ NaFl .	—0,033 Volt
$^1/_{100}$ „ $^1/_{1000}$ „ .	—0,004 „

c) + $^1/_{10}$ NaCl / Toluidin / $^1/_{10}$ $CuSO_4$ . . . . —0,12 Volt

$^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$	$CuSO_4$.	—0,004	Volt
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$	„ .	—0,012	„
$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$	„ . .	—0,007	„
Gesamtänd. $^1/_{10}$ bis $^1/_{1250}$		—0,023	Volt

Andere Salze dagegen, wie z. B. KNO_3 oder KSCN, welche bei äquivalenter Konzentration positiv gegen KCl oder NaCl sind, zeigen innerhalb eines sehr großen Intervalls noch einen deutlichen Konzentrationseffekt; selbst bis zu mehr als homöopathischen Dosen kann man die Verdünnung treiben, immer noch ist der Effekt der Verdünnung deutlich wahrzunehmen.

a) + $^1/_{10}$ KCl / Toluidin / $^1/_{10}$ KSCN . . . + 0,13 Volt
— $^1/_{10}$ „ / „ / $^1/_{156000}$ „ . . . — 0,13 „
also $^1/_{10}$ gegen $^1/_{156000}$ KSCN . . . . . — 0,26 Volt

Im einzelnen beobachtet man folgendes:

$^5/_2$ bis $^1/_2$	KSCN . . .	— 0,026	Volt	
$^1/_2$ „ $^1/_{10}$	„ . . .	— 0,027	„	
$^1/_{10}$ „ $^1/_{50}$	„ . . .	— 0,032	„	
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$	„ . . .	— 0,037	„	
$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$	„ . . .	— 0,036	„	
$^1/_{1250}$ „ $^1/_{6250}$	„ . . .	— 0,042	„	
$^1/_{6250}$ „ $^1/_{31250}$	„ . . .	— 0,042	„	
$^1/_{31250}$ „ $^1/_{156250}$	„ . . .	— 0,050	„	(schwankend)

Gesamtänderung für etwa 400000 fache Verdünnung zirka 0,3 Volt.

b) — $^1/_{10}$ KCl / Toluidin / $^1/_{10}$ KNO_3 . . + 0,06 Volt
+ $^1/_{10}$ „ / „ / $^1/_{31250}$ „ . . — 0,10 „
also $^1/_{10}$ gegen $^1/_{31250}$ . . . . — 0,16 Volt

$^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$	KNO_3 . .	— 0,028	Volt
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$	„ . .	— 0,032	„
$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$	„ . .	— 0,032	„
$^1/_{1250}$ „ $^1/_{6250}$	„ . .	— 0,034	„
$^1/_{6250}$ „ $^1/_{31250}$	„ . .	— 0,033	„

Verschiedene Salze zeigen hiernach den Konzentrationseffekt in einem sehr verschieden großen Intervall je nach der Art ihrer spezifischen chemischen Wirksamkeit.

Der Grund hierfür ist zu verstehen, wenn man an einem Beispiel folgendes überlegt. Eine Kette mit NaCl gegen NaFl in gleichen Konzentrationen hat eine Kraft von 0,10 Volt, wie oben erwähnt (Kette I):

I. + $^1/_{10}$ mol. NaCl-Lösung / Toluidin / $^1/_{10}$ mol. NaFl-Lösung . . — 0,100 Volt

Die Konzentrationskette:

II. + $^1/_{10}$ mol. NaCl-Lösung / Toluidin / $^1/_{6250}$ mol. NaCl-Lösung . — 0,100 Volt

hat eine annähernd gleich große, gleich gerichtete Kraft.

Bei einer Konzentrationskette wie der letzteren kann nun der Konzentrationsunterschied nicht mehr viel weiter getrieben werden, weil auch in sorgfältig gereinigtem Wasser äußerst geringe Spuren von Chloriden nicht fern zu halten sind. Höchstens

kann man die Konzentration derselben auf $^1/_{50000}$ bis $^1/_{100000}$ mol. herabdrücken, was also gegen $^1/_{10}$ mol. einen Konzentrationseffekt von zirka 0,140 bis 0,150 Volt ergibt, doch sind dann alle Messungen schon reichlich unsicher.

Natürlich kann dieser Wert auch, wenn ein Fluorid zugegen ist, nicht unterschritten werden; eine Kette:

III. + $^1/_{10}$ mol NaFl / Toluïdin / $^1/_{100}$ mol. NaFl . . — 0,033 Volt

zeigt noch den normalen Konzentrationseffekt. Es folgt hieraus aber, daß die Kette:

IV. + $^1/_{10}$ mol. NaCl / Toluïdin / $^1/_{100}$ NaFl —

schon eine Kraft von 0,100 + 0,033 = 0,133 Volt (Summe der Ketten I und IV) hat. Diese Kraft ist dem Maximalwert von 0,140 bis 0,150 Volt sehr nahe, deshalb ist eine weitere Verdünnung des Fluorids ohne Einfluß. Die geringe unvermeidliche Cl'-Konzentration wirkt nunmehr auch in der NaFl-Lösung und macht weitere Beobachtungen unmöglich.

Ganz anders ist das Verhalten einer KSCN-Lösung; bei dieser können die unvermeidlichen Cl'-Verunreinigungen keinen Einfluß haben, weil die Kraft bei der Kette:

— $^1/_{10}$ mol. NaCl / Toluïdin / $^1/_{10}$ mol. KSCN . . . . + 0,130 Volt

die entgegengesetzte Richtung hat. Die Kette:

+ $^1/_{10}$ mol. NaCl / Toluïdin / $^1/_{6250}$ mol. KSCN . . . — 0,020 Volt

hat deshalb nur eine sehr geringe Kraft, in gleicher Richtung wie Kette IV ($^1/_{10}$ NaCl gegen $^1/_{10}$ NaFl).

Man kann die Verdünnung noch weiter treiben:

+ $^1/_{10}$ mol. NaCl / Toluïdin / $^1/_{31250}$ mol. KSCN . . . — 0,062 Volt

und erreicht noch nicht die Werte wie bei Kette IV, obgleich diese Konzentrationen schon jenseits des analytisch wahrnehmbaren liegen.

Aus diesen Beispielen kann man verallgemeinernd folgern, daß bei basischen „Ölen" nur solche Salze den Konzentrationseffekt innerhalb eines weiten Gebietes zeigen, welche einen positiven Effekt bei Gegenüberstellung verschiedener gleichkonzentrierter Salzlösungen zeigen. Umgekehrt ist natürlich bei sauren „Ölen" der entgegengesetzte Konzentrationseffekt nur mit Salzen, die einen hohen negativen Effekt bei gleicher Konzentration zeigen, zu erwarten. Es liegen auch hierfür zahlreiche Beispiele vor, so z. B. ist der Konzentrationseffekt bei Salizylaldehyd bei: NaCl $^1/_{10}$: $^1/_{6250}$ = 0,116 Volt, NaAzetat $^1/_{10}$: $^1/_{6250}$ = 0,074 Volt, NaSalizylat $^1/_{10}$: $^1/_{6250}$ = 0,050 Volt. Daß diese letzteren Salze organischer Säuren ein hohes positives Potential haben, ergibt sich aus oben beschriebenen Versuchen.

Ferner ergiebt sich aus diesen Versuchen, daß unter Umständen sehr leicht geringe Verunreinigungen die Beobachtung dieser Phänomene stören können.

Andere organische Basen:

Anilin.

$^1/_{10}$ gegen $^1/_{100}$	NaCl	.	— 0,020 Volt	$^1/_{10}$ gegen $^1/_{100}$	KCl	.	— 0,018 Volt
$^1/_{100}$ „ $^1/_{1000}$	„	.	— 0,020 „	$^1/_{100}$ „ $^1/_{1000}$	„	.	— 0,026 „

$^1/_{10}$ gegen $^1/_{100}$	KOH	.	— 0,013 Volt
$^1/_{100}$ „ $^1/_{1000}$	„	.	— 0,018 „

Methylanilin.

$^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$ KCl . . — 0,025 Volt
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$ „ . . — 0,021 „

Xylidin.

$^1/_{10}$ bis $^1/_{1250}$ KCl zirka . — 0,06 Volt (schwankend)

α) Naphtylamin
(mit Zusatz von 2 % Anilin, um das „Öl" flüssig zu machen).

$^1/_{10}$ gegen $^1/_{100}$ NaCl . — 0,044 Volt $^1/_{10}$ gegen $^1/_{100}$ KCl . — 0,040 Volt
$^1/_{100}$ „ $^1/_{1000}$ „ . — 0,038 „ $^1/_{100}$ „ $^1/_{1000}$ „ . — 0,040 „

5. Konzentrationsdoppelkette mit einem basischen und einem sauren „Öl".

Die entgegengesetzte Konzentrationsvariabilität der sauren und der basischen „Öle" kann in einer Kettenanordnung wie der folgenden sich gegenseitig verstärken, weil darin die Teilkräfte an den „Ölen" gegeneinander geschaltet sind.

— NaCl-Lösung I konzentr. / Salizylaldehyd / NaCl-Lösung II verdünnt / Toluïdin / NaCl-Lösung I konzentr. +

Konzentration der beiden äußeren Lösungen	Konzentration der inneren Lösung	Elektromotorische Kraft			Differenz der elektr. Kräfte der Salizylaldeh.- und Toluïdinketten
		der Doppelkette	mit Salizylaldehyd allein	mit Toluïdin allein	
$^1/_{10}$	$^1/_{50}$	0,052 Volt	0,025 Volt	— 0,027 Volt	0,052 Volt
$^1/_{50}$	$^1/_{250}$	0,056 „	0,026 „	— 0,030 „	0,056 „
$^1/_{250}$	$^1/_{1250}$	0,060 „	0,027 „	— 0,030 „	0,057 „
$^1/_{10}$	$^1/_{1250}$	0,168 Volt	0,078 Volt	— 0,087 Volt	0,165 Volt

Wie zu erwarten, zeigt sich, daß die Kraft der Doppelkette gleich der Differenz der Konzentrationseffekte von Salizylaldehyd und Toluïdin ist.

Es ist hierzu zu bemerken, daß bei der Doppelkette Diffusionspotentialdifferenzen zwischen den wäßrigen Lösungen ausgeschlossen sind; die gemessenen Werte geben die elektromotorische Wirkung der „Öl"phasen ohne andere Einflüsse wieder.

Es wurde nun in einem weiteren Versuch die Verdünnung bis auf das äußerste getrieben, indem folgende Kette zusammengestellt wurde:

— $^1/_{10}$ mol. NaCl / Salizylaldehyd / destill. Wasser / Toluïdin / $^1/_{10}$ mol. NaCl + 0,37 Volt

Man kann also die Konzentrationswirkungen zu nicht unbeträchtlichen Gesamtkräften zusammenlagern. Bei passender Verwendung organischer Salze statt NaCl ließen sich Kräfte von nahezu einem ganzen Volt realisieren.

Fünfter Abschnitt.

Die Ursache des Konzentrationseffekts der wässrigen Salzlösungen bei den Salizylaldehydketten, Diskussion der Arbeiten von M. Cremer und F. Haber.

1. Die spezifische chemische Natur der elektrisch wirksamen, physiologischen Membran ist durch die Untersuchung des Einflusses der wäßrigen Konzentration zu einem gewissen Grade aufgeklärt worden. Es bleibt indes die Frage zu beantworten, wie diese Konzentrationswirkung physikalisch zu klären ist. Wie kommt es, daß gerade die säurehaltigen „Öle" eine Wirkung der Konzentration in der einen Richtung, die basischen „Öle" eine Wirkung in der entgegengesetzten Richtung zeigen?

Gleichzeitig mit dieser Frage, deren Beantwortung eine rein physikalisch-chemische Untersuchung nötig macht, ist eine andere zu beantworten, die seit längerer Zeit die Elektrophysiologie beschäftigt. Es handelt sich um ein Urteil über die verschiedenen Membrantheorien, die sich auf der Ostwaldschen Hypothese aufbauen. Insbesondere ist eine Entscheidung zu treffen zwischen der Ansicht von Cremer einerseits und derjenigen von Haber andererseits.

Von diesen Theorien war schon oben die Rede gewesen, so z. B. war bei den Messungen über die elektromotorische Wirkung von Salzen, die verschieden stark in die „Öl"phase eindringen, die Anwendbarkeit der Haberschen Phasengrenzkrafttheorie dargetan worden. Ob aber die Phasengrenztheorie auch zur Erklärung der Konzentrationswirkung der Salizylaldehydketten benutzt werden kann, ist noch nicht erwiesen. Diese Erscheinung ist ja von ganz anderer Art. Es wäre sehr wohl möglich, daß für diese Konzentrationswirkung die Theorie von Cremer paßt.

Zu der Zeit, als die Membrantheorien von Cremer u. a. und von Haber aufgestellt wurden, waren diese Konzentrationsketten noch unbekannt. Die Untersuchungen hierüber, die im vorigen Abschnitt beschrieben sind, stellen somit ein neues Moment für die Diskussion dar.

2. Der Gegensatz zwischen den Theorien von Haber und Cremer. Der Unterschied zwischen den beiden Theorien läßt sich dahingehend zusammenfassen, daß nach Cremer die Membran als solche elektrisch wirksam ist, nach Haber nur die unendlich dünne Phasengrenze zwischen Membran und angrenzender wäßriger Lösung. Nach der Auf-

fassung von Cremer wirkt ein Salz elektromotorisch, nur nachdem es in die Membran eingedrungen ist wegen der verschieden großen Wanderungsgeschwindigkeit seiner positiven und negativen Ionen. Die Salze dringen aus den wäßrigen Lösungen von entgegengesetzten Seiten verschieden stark in die Membran ein; innerhalb der Membran bildet sich also eine Übergangsschicht von meßbarer Ausdehnung; diese Schicht ist der eigentliche Sitz der elektromotorischen Kraft.

Nach der Phasengrenzkrafttheorie (von Haber) hat das Eindringungsvermögen der Salze (d. h. ihre Verteilung im Gleichgewicht) höchstens indirekt einen Einfluß auf die Kraft. Keinesfalls ist es Bedingung für das Zustandekommen der Kraft, daß die Salze aus der wäßrigen Lösung überhaupt in die andere Phase eindringen, ebensowenig wie das bei Metallelektroden erforderlich ist. Der Sitz der elektromotorischen Kraft ist nach der Phasengrenztheorie nicht die Membran selbst oder eine Schicht in der Membran, sondern die unendlich dünne Grenze zwischen der Membran und der angrenzenden wäßrigen Lösung. Um eine Vorausberechnung dieser Kräfte möglich zu machen, müssen die beiden aneinander grenzenden Phasen ein gemeinsames Ion haben, dessen Konzentration bekannt ist. Bei den bisher untersuchten „Öl"ketten wurde diese Bedingung durch Diffusion des in der wäßrigen Lösung enthaltenen Salzes in die „Öl"schicht erfüllt. Der Verteilungskoeffizient bestimmt also in diesem Falle das Verhältnis der Ionenkonzentrationen in Wasser und in „Öl", welches nach der Theorie für die Größe der elektromotorischen Kraft maßgebend ist.

Aber es gibt Fälle, in denen ganz andere Umstände für das Verhältnis der Ionenkonzentrationen von Bedeutung sind, so z. B. die von Haber und dem Verfasser untersuchten Ketten, welche wasserunlösliche feste Salze zwischen wäßrigen Lösungen enthalten. Da die wasserunlöslichen Salze ebenfalls elektrolytisch leiten, so bilden sie Phasen von gleicher elektromotorischer Wirksamkeit wie „Öle". Eingehend behandelt Haber Ketten mit festem AgCl.

3. Die Chlorsilberkette. Festes AgCl, ein elektrolytischer Leiter, wirkt nach diesen Untersuchungen elektromotorisch ebenso wie metallisches Silber. Beispielsweise kann in der Nernstschen Konzentrationskette

verdünnte Silbersalzlösung / Ag / konzentrierte Silbersalzlösung

das Silberstück in der Mitte durch festes zusammengeschmolzenes AgCl ersetzt werden, ohne daß sich die elektromotorische Kraft im geringsten

[1]) Haber, Annalen der Physik, **26**, 947 (1908), siehe auch Dissertation des Verfassers, Karlsruhe 1908.

ändert. Der experimentelle Beweis hierfür wurde durch Untersuchung nachstehender Kette erbracht:

NaCl-Lösung gesätt. an AgCl / feste Schicht von AgCl / $AgNO_3$-Lösung.

Die NaCl-Lösung ist hierin als eine höchst verdünnte Silbersalzlösung anzusehen, sie enthält nur soviel Ag-Ionen als der sehr geringen Löslichkeit des AgCl in Wasser entspricht. Bei der Messung wurde diese Kette nicht — wie bisher üblich — mit Quecksilbernormalelektroden zum Elektrometer abgeleitet, sondern es wurden Silberdrähte in die wäßrigen Lösungen getaucht. Dadurch entstehen Elektrodenteilkräfte, welche den Teilkräften am AgCl gleich und entgegengesetzt sind.

Die Messung einer solchen AgCl-Kette geschah in der Weise, daß das AgCl in einem U-förmigen Quarzröhrchen in einem Chlorstrome eingeschmolzen wurde und darin im Chlorstrome erstarrte (um Reduktion zu Silber beim Einschmelzen zu vermeiden), dann wurde in den einen Schenkel eine $^1/_{100}$ molek. $AgNO_3$-Lösung gegeben, während der andere Schenkel mit an AgCl gesättigter KCl-Lösung gefüllt wurde. Das Leitvermögen der Anordnung reichte aus, um mit Hilfe eingesenkter Silberdrähte schon bei gewöhnlicher Temperatur gut meßbare Effekte zu erhalten. Es wurde ferner festgestellt, daß eine erhebliche elektromotorische Kraft auftritt, wenn die mittelleitende AgCl-Schicht durchbrochen wird; alsdann ist diese nämlich ausgeschaltet (infolge der sehr geringen Leitfähigkeit des AgCl) und die Kette in eine gewöhnliche Nernstsche Konzentrationskette verwandelt.

Fig. 7.

AgCl-Kette.

Um den Beweis indes noch eindeutiger zu machen, wurde neben die KCl-Lösung (im rechten Schenkel) ein Gefäß mit $AgNO_3$-Lösung gestellt und hiermit mit einem Heber verbunden (siehe Fig. 7); bei dem so entstehenden dreipoligen System wurden folgende Kräfte gemessen.

0,002 —— Ag ——
KCl-Lösung gesättigt an AgCl
Feste AgCl-Schicht
Ag —— $AgNO_3$-Lösung
KCl-Lösung gesättigt an AgCl
0,588 —— Ag ——

+ 0,590 Volt −

(0,002 ist innerhalb der Versuchsfehler gleich Null zu setzen und 0,588 gleich 0,590 Volt.)

Aus der Betrachtung dieses Schemas erkennt man, daß die gemessenen Kräfte nur zustande kommen können, wenn das feste AgCl genau wie Silbermetall elektromotorisch wirkt.

Derartige Versuche lassen sich auch mit anderen wasserunlöslichen Salzen durchführen, beispielsweise mit HgCl, welches sich elektromotorisch wie metallisches Quecksilber verhält. Da dieses Salz sich nicht einschmelzen läßt, ist eine veränderte Versuchsanordnung hierfür nötig; man preßt eine runde, etwa 2 mm dicke Pastille aus dem Salzpulver, durchtränkt dieselbe mit Paraffin und kittet sie mit Paraffin in ein weites, kurzes Glasrohr als Boden. In dieses Glasrohr füllt man die eine Lösung, z. B. $^1/_{10}$ molek. KCl-Lösung, und stellt dann das Ganze in ein weiteres Glasgefäß, welches mit $^1/_{10}$ molek. $HgNO_3$-Lösung gefällt ist; unter den Lösungen wird die Pastille mit einem Glasscherben angekratzt, um das Paraffin wieder oberflächlich zu entfernen und Benetzung zwischen Lösung und HgCl zu ermöglichen.

Haber erklärt dieses metallgleiche Verhalten des festen Elektrolyten auf Grund der Phasengrenztheorie dadurch, daß dem festen AgCl eine Ag-Ionenkonzentration zugeschrieben wird, welche sich durch Berührung mit $AgNO_3$-Lösung nicht ändert. Ein Beweis für diese Unveränderlichkeit läßt sich kaum erbringen, indes ist die Annahme an sich im höchsten Grade wahrscheinlich. (Einen noch eindeutigeren Beweis liefern die vom Verfasser angegebenen speziellen „Öl"ketten, die auf Seite 89 ff. eingehend expliziert werden, bei welchen die Unabhängigkeit der „Öl"-Ionenkonzentration von der wäßrigen Konzentration durch besondere Schüttelversuche festgestellt wird.)

Unter der Annahme, daß die Ionenkonzentration (c) im festen AgCl von der wäßrigen Konzentration unabhängig ist, ergibt sich für die Phasengrenzkraft nach der bekannten logarithmischen Gesetzmäßigkeit:

$$\frac{RT}{nF} \lg \frac{\text{c in AgCl}}{\text{c in wäßr. Lsg.}} \cdot \text{const.} = \frac{RT}{nF} \lg \frac{\text{const.}'}{\text{c in wäßr. Lsg.}}$$

(indem c in AgCl, da es selbst konstant ist, in der Konstante einbegriffen wird). Der letztere Ausdruck ist genau der gleiche, wie er an Metallelektroden gilt und damit ist gesagt, daß das AgCl sich elektromotorisch wie ein Metall benehmen muß, was eben auch zutrifft.

4. Scheinbare Schwierigkeiten bei der Anwendung der Phasengrenztheorie zur Berechnung des Konzentrationseffekts. Die Erklärung des Konzentrationseffektes bei den Salizylaldehydketten durch Phasengrenzkräfte stößt bei oberflächlicher Betrachtung auf Schwierigkeiten. Es scheint unverständlich, wie es mit dieser Theorie zu vereinbaren sein soll, daß die verschiedensten Salze sämtlich den gleichen Konzentrationseffekt hervorbringen. Würde ein solcher Konzentrationseffekt nur mit Na-Salzen beobachtet werden, so könnte man annehmen, daß im Salizylaldehyd aus irgend einem Grunde $Na^{\cdot}$-Ionen in konstanter Konzentration

(d. h. ein wasserunlösliches Na-Salz) enthalten seien, dann wäre die Salizylaldehydkette der AgCl-Kette analog; da aber alle möglichen anderen Salze sich ebenso verhalten, müßte man dem Salizylaldehyd einen Gehalt an allen möglichen Salzen zuschreiben. Hierbei genügt keineswegs die Annahme, daß eine äußerst geringe Menge derselben vorhanden ist, denn zum Zustandekommen der elektromotorischen Kraft im Sinne der Phasengrenztheorie müßte der Gehalt an $Na^{\cdot}$-, $K^{\cdot}$ usw. Ionen konstant sein, also eine so hohe Konzentration an diesen Ionen a priori vorhanden sein, daß das, was aus der wäßrigen Lösung eindringt, daneben vernachlässigt werden könne. Das sind aber unmögliche Folgerungen.

5. Untersuchungen von Haber und Klemensiewicz über Glasketten und deren physiologische Bedeutung. Haber hat in einer gemeinsam mit Klemensiewicz[1]) ausgeführten Arbeit versucht, die Phasengrenztheorie physiologisch anzuwenden. Aber in dieser Untersuchung treten die Schwierigkeiten, von denen eben die Rede war, nicht zutage, weil eine Reversibilität für verschiedene Ionen nicht beobachtet und nicht in Betracht gezogen wurde. Die Untersuchung erstreckte sich nämlich auf Ketten mit Glas als Mittelleiter zwischen zwei wäßrigen Lösungen sowie auf Ketten mit Benzol und Toluol; bei diesen Ketten beeinflußt nur die Azidität resp. Alkalität der wäßrigen Lösungen die elektromotorische Kraft (genauer gesagt der Gehalt an $H^{\cdot}$- resp. OH'-Ionen); der Gehalt an Neutralsalzen ist gleichgültig. Das Glas im Stromweg zwischen einer sauren und einer alkalischen Lösung verhält sich nach den Untersuchungen von Haber und Klemensiewicz wie eine wasserunlösliche Phase, die Wasser in gebundener Form enthält. Die eigentümliche Wirkung einer solchen Phase, so wie Haber sie erklärt, versteht man am besten, wenn man die folgende Kette als ein besonders übersichtliches Beispiel betrachtet:

Wäßrige HCl-Lösung / Eis / wäßrige NaOH-Lösung;

offenbar ist diese der genannten

wäßrige $AgNO_3$-Lösung / AgCl fest / wäßrige NaCl-Lösung

in allen für die Phasengrenztheorie wesentlichen Punkten analog, denn erstens kann dem Eis ebenso wie dem AgCl wohl eine geringe elektrolytische Leitfähigkeit zugeschrieben werden; es sind also $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen in dieser wasserunmischbaren Phase vorhanden, und zweitens bleibt diese $H^{\cdot}$- und OH'-Konzentration des Eises unverändert, wenn die $H^{\cdot}$- und OH'-Konzentrationen der wäßrigen Lösung geändert wird, weil weder Säure noch Alkali in das Eis eindringen; durchaus ähnlich

[1]) Zeitschrift f. physik. Chemie, 67, 385 (1909).

soll das Verhalten des festen AgCl sein, dessen Ag˙- und Cl'-Ionen auch nicht durch Eindringen von $AgNO_3$ und NaCl aus der wäßrigen Lösung beeinflußt werden kann. So wie AgCl nach der Phasengrenztheorie sich elektromotorisch wie eine Ag-Elektrode verhalten muß, genau so muß das Eis sich wie eine Wasserstoffelektrode verhalten.

Aus technischen Gründen konnten Haber und Klemensiewicz diese Eiskette nicht wirklich aufbauen und messen, aber sie benutzten an Stelle von Eis Glas und fanden, daß dieses sich elektromotorisch auch wie eine Wasserstoff-Elektrode verhält, d. h. daß die elektromotorische Kraft von der Azidität der wäßrigen Lösung abhängt.

Fig. 8.

Messung von Glasketten nach Haber.

Auf diese Ähnlichkeit im elektromotorischen Verhalten gründet Haber die Annahme, daß das Glas H˙- und OH'-Ionen in unveränderlicher Konzentration enthält. Allerdings ist in diesem Falle der Zustand der zweiten Phase noch unsicherer wie bei der AgCl-Kette, weil Glas ein sehr komplexer Körper ist. Es kann also eine prinzipiell andere Erklärung (Cremer o. ä.) nicht ganz ausgeschlossen werden (vgl. auch S. 94). Über die Technik dieser Messungen sei folgendes hier referiert. (Vgl. Fig. 8.)

Ein zu einer dünnwandigen Glaskugel ausgeblasenes Rohr taucht in ein Becherglas von etwa 150 ccm Inhalt, welches mit verschieden konzentrierten sauren oder alkalischen Lösungen gefüllt ist. Zunächst wird dieses Becherglas (beispielsweise) mit sauren Lösungen gefüllt und dann wird Alkali zugetropft oder umgekehrt. Innerhalb der Glaskugel ist eine schwach saure Lösung, in welche ein Pt-Draht taucht, welcher als Ableitung zum Meßinstrument dient. Die andere Ableitung wird durch eine Hg-KCl-Elektrode üblicher Form gebildet, deren Spitze in das Becherglas taucht.

Folgende Differenzwerte dieser Glaskette lassen sich aus Messungen, die Haber und Klemensiewicz angeben, berechnen:

$^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$ molek. KOH	0,050 Volt
$^1/_{50}$ molek. KOH gegen neutral . . .	0,325 Volt
neutral gegen $^1/_{50}$ molek. HCl	0,241 Volt

Man sieht also, daß sehr erhebliche Kräfte auf diese Weise entstehen.

Haber und Klemensiewics haben auch die Beziehung zwischen Säure resp. Basisgehalt bei diesen Ketten geprüft und gefunden, daß dieselbe logarithmisch ist und genau dem entspricht, was die Phasengrenztheorie voraussagt.

Haber und Klemensiewicz untersuchen auch Flüssigkeiten, nämlich Benzol und Toluol mit einer ähnlichen Anordnung und finden eine qualitativ analoge H'-Ionenreversibilität. Eine direkte physiologische Anwendung dieser Ketten kann nun aber nicht bestätigt werden. Haber und Klemensiewicz hatten angenommen, daß auch lebende Gewebemembranen eine H'-Reversibilität zeigen, hierfür konnte aber kein Beispiel beigebracht werden. Wohlverstanden ist damit die Bedeutung der Haberschen Phasengrenzkrafttheorie im allgemeinen gar nicht abgetan, sondern höchstens die spezielle Annahme der H'-Ionenreversibilität. Eine solche Reversibilität zeigen die Gewebe aber gar nicht, wie die folgenden Messungen von Loeb und dem Verfasser[1]) zeigen.

Es wurde die Veränderung der elektromotorischen Kraft an der unverletzten Oberfläche eines Pflanzenteiles bei gleichbleibender Gesamtkonzentration und stark wechselnder Azidität bestimmt:

$^1/_{20}$ molek. NaCl-Lösung (neutral) gegen $^1/_{20}$ molek. NaCl + $^1/_{1000}$ molek. NaOH
0,001 Volt

$^1/_{20}$ molek. NaCl-Lösung (neutral) gegen $^1/_{20}$ molek. NaCl + $^1/_{1000}$ molek. HCl
0,005 Volt.

Diese Messungen wurden an einer großen pflanzlichen Frucht (Apfel) ausgeführt, Messungen an anderen Pflanzenteilen (Blatt) gaben ähnliche Resultate; die beobachteten geringen Schwankungen liegen durchaus innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtung. Wäre eine H'-Ionenreversibilität vorhanden, so würde für eine so starke Schwankung der Azidität wie bei dem vorliegenden Beispiel die Kraft sich um fast $^1/_2$ Volt ändern müssen; Glasketten zeigen eine solche Änderung auch tatsächlich (s. o.). Mit tierischen Organen läßt sich ein Einfluß der Azidität der Ableitung ebensowenig nachweisen, was um so weniger zu erwarten ist, als solches Gewebe (Muskelfleisch) erhebliche Mengen Säure aufnimmt.

Für die Anwendung der Phasengrenztheorie kann man sich also nicht auf die Messungen der Glasketten beziehen. Wenn die Phasengrenzkrafttheorie physiologisch anwendbar ist, so müßte sie auch die

[1]) Biochem. Zeitschrift 41, 1, 1912.

Ursache der elektromotorischen Kraft bei Salizylaldehydketten erklären. Diese Ketten ahmen das elektromotorische Verhalten der Gewebemembranen in ihren wesentlichen Eigenschaften nach.

6. Anwendung der Theorie von Cremer auf die Salizylaldehydketten. Durch die interphasische Theorie (Cremer) lassen sich bei oberflächlicher Betrachtung alle genannten Schwierigkeiten überwinden; besonders scheint es nach dieser Theorie sehr einfach zu sein, das elektromotorische Verhalten mannigfacher Salze zu deuten.

Die elektromotorische Kraft soll hiernach innerhalb des wasserunmischbaren Mittelleiters entstehen, also z. B. innerhalb des Salizylaldehyds bei der Kette:

Konzentr. wäßrige Salzlsg. / Salizylaldehyd / Verdünntere wäßrige Salzlsg.

Die Salze der beiden wäßrigen Lösungen dringen in die Salizylaldehydschicht um so stärker ein, je stärker der wäßrige Salzgehalt ist; es entstehen also zwei verschieden stark salzhaltige Salizylaldehydschichten. Zwischen diesen wäre der Sitz der Kraft. Man braucht außerdem nur die Annahme, daß innerhalb des Salizylaldehyds die Wanderungsgeschwindigkeit der positiven und negativen Ionen sehr voneinander verschieden sei; und zwar wäre anzunehmen, daß die positiven Ionen schnell, die negativen langsam wandern. Daraus würde sich die Richtung und Größenordnung der Kraft auf Grund der von Nernst und Planck abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten über sog. Diffusionspotentialdifferenzen bestimmen lassen. Die chemische Natur des betreffenden Salzes ist gleichgültig. Es erscheint selbstverständlich, daß, wenn diese Annahme zu Recht besteht, sie auf alle Salze ausgedehnt wird, daß also alle positiven Ionen eine große, alle negativen eine kleine Wanderungsgeschwindigkeit haben; damit wäre die Reversibilität für verschiedene Ionen erklärt.

Diese Deutung vermeidet somit alle Schwierigkeiten in der Erklärung der Salizylaldehydketten, die bei der Phasengrenztheorie unüberwindbar scheinen. Sie wäre die gegebene Lösung des Problems, wenn es gelänge, die Annahme betreffend die Verschiedenheit der Ionenwanderungsgeschwindigkeit unabhängig zu beweisen. Dies ist jedoch nicht möglich; im Gegenteil ergeben sich bei näherer Betrachtung schwerwiegende Bedenken.

Es erscheint vor allem unerklärlich, daß die Kraft sich vergrößern kann, wenn ein (wasserunlöslicher) Elektrolyt der „Öl“phase zugesetzt wird. Beispiele hierfür waren schon erbracht worden. Es war z. B. schon gesagt worden, daß Kresol nur einen äußerst geringen Konzentrationseffekt zeigt. Löst man dagegen

Salizylsäure darin auf, so wird eine erhebliche Kraft beobachtet (vgl. oben S. 58 letzter Abschnitt).

Eine solche Erscheinung sollte nach der Theorie von Cremer unmöglich sein; das Gegenteil wäre zu erwarten. Wenn der „Öl“phase ein neuer Elektrolyt in überall gleicher Konzentration zugesetzt wird, so sollte dadurch eine etwa vorhandene Kraft vollständig ausgelöscht werden, weil die Salizylsäure an sich schon den Strom leitet und somit einen Teil des Stromtransportes selbst übernimmt.

Die Potentialdifferenzen (elektromotorischen Teilkräfte) kommen in der Übergangsschicht von verschieden konzentrierten Lösungen nur zustande, wenn die Elektrizitätsleitung durch diese Salze besorgt wird. Wird aber der stärkeren und der schwächeren Lösung des betreffenden Salzes ein anderer Elektrolyt zugesetzt und zwar überall in gleicher Konzentration, so wird ein Teil des Stromtransports durch diesen Zusatz übernommen. Derselbe müßte wie ein Kurzschluß wirken und die elektromotorische Kraft herabsetzen.

Wenn die Kraft im Gegenteil durch den Zusatz steigt, wie es tatsächlich beobachtet wird, so ist dieser Widerspruch mit der Theorie kaum zu überbrücken.

7. Die Cremersche Nitrobenzolkette. Die Theorie von Cremer ist auch, abgesehen von diesem widersprechenden Experiment, kaum zu beweisen. Insbesondere ist ein von Cremer selbst angegebenes Beispiel keineswegs als eine Stütze der Theorie anzusehen, was übrigens Cremer selbst zugibt[1]).

Cremer untersuchte die Kette

+ $^1/_8$ mol. NaCl / Nitrobenzol mit Zusatz v. Pikrinsäure / Nitrobenzol ohne Pikrinsäure / $^1/_8$ mol. NaCl —

Diese Kette zeigt in der angedeuteten Richtung eine Kraft von etwa $^1/_{10}$ Volt (schwankend), welche nach der interphasischen Theorie dadurch

[1]) Cremer hat die Theorie, die hier meist mit seinem Namen bezeichnet ist, nur als Arbeitshypothese aufgefaßt, wir bezeichnen sie deshalb auch als „interphasische Theorie“. Herr Professor Cremer teilt mir persönlich mit, daß er in einer zurzeit noch nicht gedruckten Rede (anläßlich des 100. Geburtstages von Du Bois-Reymond) seinen Standpunkt folgendermaßen zusammengefaßt habe: „Ich stehe noch immer auf dem Standpunkt, daß beide Arten von Kräften theoretisch geeignet sind, jeden Potentialsprung zu erklären“. (Gemeint sind die interphasischen Kräfte und die Phasengrenzkräfte.) Im gleichen Zusammenhang werden Bedenken geäußert, daß „die Existenz der Phasengrenzkräfte noch nicht über jeden Zweifel erhaben dargetan sei“. Diese Bedenken werden indes, wie Verfasser hofft, durch gewisse Experimente zerstreut, die im folgenden zum erstenmal beschrieben werden und bei der genannten Rede Herrn Professor Cremer noch nicht bekannt sein konnten. (Vgl. S. 127 und 128 auch Fig. 12.)

zustande kommt, daß in der Übergangszone zwischen der pikrinsäurehaltigen und der pikrinsäurefreien Nitrobenzolschicht eine Teilkraft entsteht (eine Diffusionspotentialdifferenz); an den beiden Phasengrenzen der Nitrobenzolschichten gegen die zwei (gleichen) NaCl-Lösungen soll dagegen überhaupt keine Kraft vorhanden sein oder mindestens sollten die beiden dort vorhandenen Teilkräfte gleich und entgegengesetzt sein. Die Kette soll also völlig vergleichbar sein einer rein wäßrigen Kette:

— Salzlösg. / Konzentr. wäßr. Säurelösg. / säurefreies Wasser / Salzlösg. +

und nur durch die elektromotorischen Wirkungen der Diffusion und der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit positiver und negativer Ionen elektromotorisch wirken.

Fig. 9.

Cremersche Nitrobenzolkette.

Dies führt zu der merkwürdigen Folgerung, daß die Anionen im Nitrobenzol schneller wandern als die Kationen, während doch bei wäßrigen Säurelösungen stets das Umgekehrte nachgewiesen wird. Man beobachtet bei wäßrigen Säurelösungen stets, daß die verdünntere Lösung auf der Seite des positiven Pols ist, woraus folgt, daß das positive leichte $H^{\cdot}$-Ion eine viel größere Beweglichkeit besitzt als das schwere Anion. Das umgekehrte Verhältnis bei den Nitrobenzolketten zu finden, ist höchst auffallend, wie auch Cremer selbst zugibt.

Es läßt sich nun weiter zeigen, daß gerade dieses Beispiel das Gegenteil von dem beweist, was es eigentlich beweisen soll; nicht die Übergangszone zwischen säurehaltiger und säurefreier Nitrobenzolschicht erzeugt die beobachtete Kraft, sondern im Gegenteil die beiden Phasen-

grenzen zwischen den zwei Nitrobenzolschichten und wäßrigen Lösungen, die nach *Cremer* wirkungslos sein sollen.

Es läßt sich nämlich nachweisen, daß das Salz in den beiden wäßrigen Lösungen (NaCl) sehr viel stärker in das säurehaltige Nitrobenzol eindringt als in das säurefreie Nitrobenzol. Dadurch kommt dieselbe elektromotorische Wirkung zustande wie bei den Ketten mit einem a priori homogenen „öligen“ Mittelleiter, welcher erst dadurch unsymmetrisch gemacht wird, daß er von zwei gleich starken Lösungen verschiedener Salze, die ungleich stark in ihn eindringen, flankiert ist. Solche Ketten waren im zweiten und dritten Abschnitt eingehend beschrieben, z. B. die Kette:

+ NaCl-Lösung / „Öl“ / KCl-Lösung —
(KCl dringt stärker als NaCl ein).

Den Nachweis der stärkeren Salzaufnahme durch das säurehaltige Nitrobenzol erbringt man durch Leitfähigkeitsmessungen. Zu einem solchen Versuch wurden 20 cc reines Nitrobenzol mit 100 cc $\frac{m}{8}$ NaCl mehrere Stunden lang geschüttelt; die Leitfähigkeit des Nitrobenzols wurde hierdurch indes *nicht* wahrnehmbar beeinflußt; nach dem Durchschütteln war sie ebenso groß wie vorher, nämlich 0,015 rezipr. Megohm. Gleichzeitig und unter den gleichen Bedingungen wurden 20 cc Nitrobenzol mit einem Gehalt von 20 % Pikrinsäure mit 100 cc NaCl-Lösung durchgeschüttelt. Bei dieser Probe stieg die Leitfähigkeit ganz beträchtlich, vor dem Schütteln mit NaCl-Lösung betrug sie 3,3 rezipr. Megohm (nach Sättigen des Nitrobenzol mit Wasser), nach dem Schütteln 4,7 rezipr. Megohm, war also um 1,4 rezipr. Megohm gestiegen [1].

Nachgewiesen ist durch diesen Schüttelversuch, daß die Cremersche Nitrobenzolkette eine Konzentrationskette in bezug auf $Na^{\cdot}$-Ionen ist. Sie wirkt wie ein System von folgendem Aufbau:

+ $Na^{\cdot}$ in wäßr. Lösg.	$Na^{\cdot}$ in Nitrobzl. *hohe* Konzentr. infolge Anwesenheit von Säure	$Na^{\cdot}$ in Nitrobzl. niedere Konzentr. infolge Abwesenheit von Säure	$Na^{\cdot}$ — in wäßr. Lösg.

Auf Grund der Ähnlichkeit der elektromotorischen Phasengrenzkräfte und der Metallelektrodenkräfte vergleichen wir diese Kette mit der bekannten Nernstschen Konzentrationskette:

[1]) Will man die Annahme, daß diese erhöhte Leitfähigkeitszunahme des säurehaltigen Nitrobenzols auf eine erhöhte *Salzaufnahme zurückzuführen sei, nicht gelten lassen, so wird dadurch die Anwendung dieses Versuchs zur Erklärung der Cremerschen Nitrobenzolkette doch auch nicht in Frage gestellt.* Man kann ebensogut annehmen, daß das säurefreie Nitrobenzol ebensoviel NaCl wie das säurehaltige aufnimmt, daß aber durch Anwesenheit der an sich stark leitenden Säure erst eine elektrolytische Dissoziation zustande kommt, indem die Säure irgendwie auf das Salz einwirkt. Durch rein analytische Methoden könnte dies festgestellt, doch sind solche Messungen unterblieben, da sie für die vorliegende Erklärung gleichgültig sind.

+ Ag-Metall / Ag˙ konzentr. Lösg. — Ag˙ verd. wäßr. Lösg. / Ag-Metall —.

Es vertreten die beiden wäßrigen Lösungen die Stelle der Ag-Elektroden, die Nitrobenzolschichten die Stelle der beiden wäßrigen Lösungen. Es ist hiernach zu erwarten, daß der positive Pol der Cremerschen Nitrobenzolkette auf der Seite der Lösung mit stärkerer Na-Aufnahme liegt, d. h. dort, wo die Säure sich befindet. Dies stimmt mit dem experimentellen Befund überein, auch die Größenordnung der Kraft erscheint hiernach verständlich.

Die Cremersche Nitrobenzolkette beweist also tatsächlich eher die Theorie der Phasengrenzpotentialdifferenzen (nach Haber und Nernst).

8. Die nichtproportionale Verteilung von Salzen zwischen Wasser und Salizylaldehyd als Ursache des Konzentrationseffekts an der Phasengrenze. Da nun für die Theorie von Cremer kein experimenteller Beweis gelungen ist, versuchen wir von neuem die Anwendung der Phasengrenzkrafttheorie auch auf die Salizylaldehydketten.

Die Schwierigkeit dieser Anwendung liegt vor allem in dem Widerspruch zum Teilungssatz.

Nach dem Teilungssatz sollte man erwarten, daß die Leitfähigkeit in zwei bis zum Gleichgewicht durchgeschüttelten Lösungen sich in demselben Verhältnis ändert, wenn der Salzgehalt geändert wird. Nach dem Teilungssatz sind nämlich die Konzentrationen des nicht gespaltenen Anteils des Salzes im „Öl“ und im Wasser einander stets proportional. In jeder Phase für sich besteht andererseits Proportionalität zwischen dem nicht gespaltenen und dem elektrolytisch in Ionen gespaltenen Anteil des Salzes (nach dem Gesetz der Massenwirkung). Hieraus folgt, daß auch die Ionenkonzentrationen in Wasser und in „Öl“ proportional sind. Hieran wird auch nichts geändert, wenn man annimmt, daß das Salz in „Öl“-Lösung irgendwie gespalten oder assoziiert ist, auch der Grad elektrolytischer Dissoziation (d. h. die „Öl“-Leitfähigkeit) hat hierauf keinen Einfluß.

Gerade durch diese Anwendung des Teilungssatzes erscheint es unmöglich, daß überhaupt ein Konzentrationseffekt durch Wirkung von elektromotorischen Phasengrenzkräften auftritt. Der Konzentrationseffekt kann ja nur durch Nichtproportionalität der Ionenkonzentrationen zustande kommen (wenn $\frac{c_1}{c_2}$ nicht konstant ist), sollte also bei proportionaler Verteilung des Salzes zwischen „Öl“ und Wasser gänzlich ausbleiben.

Die Lösung dieses Widerspruches gelingt durch ein einfaches Experiment. Es zeigt sich nämlich durch Schüttelversuche,

daß die Salze gar nicht proportional zwischen Wasser und „Öl“ verteilt sind, wie nach dem Teilungssatz zu erwarten ist, und zwar am wenigsten in solchen Fällen, in denen ein Konzentrationseffekt beobachtet wird. Dagegen besteht die Proportionalität gemäß dem Teilungssatz, wenn der Konzentrationseffekt ausbleibt. Damit ist es höchst wahrscheinlich gemacht, daß die Phasengrenzkrafttheorie auch zur Erklärung des Konzentrationseffekts ausreicht.

Über die Ausführung der Schüttelversuche ist folgendes zu bemerken: Bei jeder Versuchsreihe wurde die gleiche Menge des betreffenden „Öls“ mit gleichen Mengen der verschieden konzentrierten Salzlösungen durchgeschüttelt und zwar so, daß alle äußeren Bedingungen vergleichbar waren. Als Maß der Ionenkonzentration, welche im „Öl“ beim Durchschütteln mit wäßrigen Salzlösungen entsteht, wurde die Erhöhung der Leitfähigkeit infolge des Durchschüttelns angenommen, was wohl auch annähernd zutrifft. Es zeigte sich nun in manchen Fällen in höchst auffallender Weise, daß die Leitfähigkeit eines „Öls“ durch Schütteln mit zwei gänzlich verschieden starken Salzlösungen in nicht sehr verschiedenem Grade beeinflußt wird, und zwar ist dies besonders deutlich zu beobachten, wenn man Lösungen eines Salzes einer organischen Basis mit Salizylaldehyd durchschüttelt. Es wurden z. B. 12,5 cc Salizylaldehyd mit 50 cc einer $^1/_{125}$ molek. Lösung von Dimethylanilin-HCl mehrere Stunden durchgeschüttelt, gleichzeitig 12,5 cc Salizylaldehyd (andere Portion) mit 50 cc einer $^1/_5$ molek. Lösung desselben Salzes. Die Leitfähigkeit des Salizylaldehyds betrug vor dem Schütteln 0,7 rezipr. Megohm (an Wasser gesättigt), nach dem Schütteln mit der schwächeren ($^1/_{125}$ molek.) Lösung 7,8, nach dem Schütteln mit der stärkeren ($^1/_5$ molek. Lösung) 19,9 rezipr. Megohm. Während also die Konzentration der wäßrigen Lösung sich wie 1 : 25 ändert, ändert sich die Leitfähigkeit des Salizylaldehyds nur wie 1 : 2,5 [1]).

Dimethylanilinchloridlösungen zeigen denn auch einen erheblichen Konzentrationseffekt, wie die folgenden Messungen beweisen:

— $^1/_{10}$ molek. Dimethylanilin-HCl / Salizylaldehyd / $^1/_{50}$ molek. Dim.-HCl +
0,042 Volt

— $^1/_{50}$ molek. Dimethylanilin-HCl / Salizylaldehyd / $^1/_{250}$ molek. Dim.-HCl +
0,037 Volt.

Durchaus verschieden hiervon ist das Verhalten von Salzlösungen, die keinen Konzentrationseffekt zeigen, wie z. B. von Lösungen von

[1]) Zu solchen Versuchen eignen sich Lösungen organischer Salze besonders, weil sie stark in Salizylaldehyd eindringen und deshalb die nicht-proportionale Änderung der Leitfähigkeit deutlich wahrnehmbar ist.

Natriumsalizylat. 12,5 cc Salizylaldehyd wurden mit 50 cc einer $^1/_{10}$ molek. Lösung dieses Salzes durchgeschüttelt, ebenso dieselbe Menge Aldehyd mit 50 cc einer $^1/_2$ molek. Lösung. Die Leitfähigkeit stieg hierdurch von 0,7 rezipr. Megohm auf 2,56 bei $^1/_{10}$ molek. und 14,46 bei $^1/_2$ molek. Lösung. In diesem Falle ist also die Änderung der Leitfähigkeit etwa ebensogroß wie die Änderung der wäßrigen Konzentrationen (14,46 : 2,56 = 5,6 : 1, wäßr. Konzentr. 5 : 1).

Zum Beweise dafür, daß Natriumsalizylatlösungen so gut wie keinen Konzentrationseffekt zeigen, sei angeführt, daß die Kette:

$^1/_{10}$ molek. Natr.-Saliz. / Salizylaldehyd / $^1/_2$ molek. Natr.-Saliz.

nur eine Kraft von 0,005 Volt hat.

Diese Messungen zeigen, daß die Proportionalität der Ionengehalte (von Wasser und dem „Öl") und elektromotorischer Konzentrationseffekt Eigenschaften sind, die sich gegenseitig ausschließen.

9. Berechnung des Konzentrationseffekts aus Leitfähigkeitsmessungen. Es ist auch möglich, diese Beziehungen quantitativ zu verfolgen. Es besteht indes wieder die Schwierigkeit, daß bei der Berechnung des Konzentrationseffekts als Phasengrenzwirkung nie die gesamte Ionenkonzentration eingesetzt werden darf, vielmehr kommt es nur auf die Konzentration des einen bestimmten Ion an, welches beiden Phasen gemeinsam ist. Andererseits liefern uns Leitfähigkeitsmessungen immer nur einen Anhalt für die Gesamtionenkonzentration, also bei einem mit Salzlösung geschüttelten „Öl" den Gehalt an Salzionen und denjenigen Ionen, die schon vorher in dem „Öl" vorhanden waren.

Man könnte annehmen, daß der Leitfähigkeitszuwachs nach dem Schütteln derjenigen Ionenkonzentration, auf welche es ankommt, proportional sei. Diese Annahme ist indes nur dann ungefähr richtig, wenn der Leitfähigkeitszuwachs erheblich größer als die ursprünglich vorhandene Leitfähigkeit ist, denn die Ionenkonzentrationen beeinflussen sich auch gegenseitig. Eine rechnerische Berücksichtigung dieser Beeinflussung muß hier als zu kompliziert bei unseren unvollkommenen Kenntnissen unterbleiben; nur bei großem Leitfähigkeitszuwachs kann eine annähernde Berechnung durchgeführt werden.

Unter diesen einschränkenden Bedingungen läßt sich die Kraft einer Kette:

$$\text{Konzentr. Salzlösung } (c_1) \underset{\varepsilon_1}{\Big|} \text{„Öl"phase } C_1 \quad C_2 \underset{\varepsilon_2}{\Big|} \text{Verdünnte Salzlösung } (c_2)$$

durch die Formel ausdrücken:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{RT}{F} \lg \frac{c_1}{C_1} - \frac{RT}{F} \lg \frac{c_2}{C_2} = \frac{RT}{F} \lg \frac{c_1}{c_2} - \frac{RT}{F} \lg \frac{C_1}{C_2}.$$

C_1 resp. C_2 bedeuten Ionenkonzentrationen im „Öl", da diese uns aber unbekannt sind, setzen wir hierfür das Verhältnis der Leitfähigkeitszunahmen.

Zunächst sei diese Formel für eine Konzentrationskette

$^1/_{10}$ mol. Natr.-Salizylat / Salizylaldehyd / $^1/_2$ mol. Natr.-Salizylat

angewendet. Nach den oben angeführten Messungen ist der Leitfähigkeitszuwachs der „Öl“phase (Salizylaldehyd) in diesem Falle bei der konzentrierten Lösung 14,46 rez. Megohm, bei der verdünnteren 2,56 rez. Megohm [1]); das Verhältnis ist annähernd gleich 5 (genau 5,19), also ebenso groß wie das Verhältnis der wäßrigen Konzentrationen; hiernach würde sich für die Kraft der Wert Null ergeben, da $\frac{C_1}{C_2}$ und $\frac{c_1}{c_2}$ beide gleich 5 sind. Dies wird vom Experiment auch mit genügender Genauigkeit bestätigt.

Wir versuchen ferner eine Anwendung der Formel auf eine Salizylaldehydkette mit KCl-Lösungen, da mit solchen Ketten zuerst die Nachahmung der spezifischen elektromotorischen Eigenschaften des Gewebes geglückt war. Ein geeignetes Beispiel bietet die Kette:

— $^1/_2$ mol. KCl-Lösung / Salizylaldehyd / $^1/_{10}$ mol. KCl-Lösung +

Es wurde hierbei ein Salizylaldehyd verwendet, dessen Eigenleitfähigkeit nach Sättigen mit Wasser 0,6 rez. Megohm betrug. Dieselbe stieg auf 2,6 nach Schütteln mit $^1/_{10}$ mol. KCl, auf 8,3 nach Schütteln mit $^1/_1$ mol. KCl. Die Kraft der Kette unter Verwendung desselben Salizylaldehyd wurde zu 0,022 Volt bestimmt. Die Formel ergibt folgende Vorausberechnung bei Zimmertemperatur ($\frac{RT}{F}$ = 0,058, wenn Kraft in Volt ausgedrückt)

$$E = 0{,}058 \lg 10 - 0{,}058 \lg \frac{7{,}7}{2{,}0} = 0{,}058 - 0{,}034 = 0{,}024 \text{ Volt}$$

(beob. 0,022 Volt).

Die Übereinstimmung zwischen berechnetem und beobachtetem Wert muß als befriedigend angesehen werden.

9. Zusammenfassung. Zwei grundsätzlich verschiedene Theorien werden herangezogen, um das Zustandekommen des Konzentrationseffektes zu erklären. Die erste, die interphasische Theorie, nimmt an, daß positive Ionen und negative Ionen des betr. Salzes eine weitgehend verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit innerhalb der zweiten Phase haben und daß hierdurch elektromotorische Kräfte entstehen auf Grund der Theorie von Nernst und Planck. Diese Erklärung versagt indes angesichts der Tatsache, daß Zusatz von Elektrolyten zu der „Öl“phase die Kraft nicht herabsetzt, sondern im Gegenteil in einigen Fällen ganz bedeutend erhöht.

Die andere Erklärung beruht auf der Phasengrenztheorie; dieser Theorie macht es gewisse Schwierigkeiten, den Umstand zu erklären, daß alle Salze einen Effekt in gleicher Richtung hervorrufen; diese Schwierigkeit läßt sich jedoch überwinden, da sich zeigen läßt, daß die bei oberflächlicher Auffassung und Anwendung des Teilungssatzes vermutete proportionale Verteilung von Salzen zwischen „Öl“ und Wasser beim Salizylaldehyd nicht vorhanden ist. Beim Schütteln von Salizylaldehyd mit zwei verschieden konzentrierten Lösungen desselben Salzes, sind nämlich die Leitfähigkeitszunahmen auch nicht annähernd den wäßrigen Konzentrationen proportional.

Die Nichtproportionalität der Leitfähigkeitszunahme zeigt sich auffallend nur in denjenigen Fällen, in welchen ein Konzentrationseffekt auftritt. Durch Anwendung der logarithmischen Phasengrenzformel läßt sich die Größe des Konzentrationseffektes aus der meist geringen Leitfähigkeitsänderung des „Öls“ beim Schütteln mit verschieden starken Salzlösungen vorausberechnen.

[1]) Der Zuwachs ist in diesem Falle erheblich größer als die ursprüngliche Leitfähigkeit.

Sechster Abschnitt.

Die Ionisation in nichtwässrigen Lösungen und nichtproportionale Ionenverteilung.

1. Die Ursache des Konzentrationseffektes der Salizylaldehydketten ist nun erkannt. Es ist experimentell erwiesen, daß die Verteilung eines Salzes zwischen Wasser und einem „Öl" sich nicht durch einfache Anwendung des Verteilungssatzes berechnen läßt, sondern daß Abweichungen vorliegen. Diese Abweichungen zeigen sich in einer Nichtproportionalität der Ionenverteilung und auf diese ist der Konzentrationseffekt zurückzuführen. Nun entsteht die weitere Frage nach der Ursache dieser Abweichungen vom Teilungssatz und auch deren Lösung ist für eine vollständige Ergründung des elektrophysiologischen Problems anzustreben.

So weist uns die systematische Untersuchung der elektrophysiologischen Phänomen immer zu neuen Aufgaben, und bereichert unser physikalisches Wissen.

2. Leitfähigkeit von „Öl"mischungen mit Säure und Basis. Aus den bisher untersuchten Beispielen läßt sich über die Ursache der nichtproportionalen Ionenverteilung nichts bestimmtes aussagen, weil über Ionisation und Leitfähigkeit nichtwäßriger Lösungen zu wenig bekannt ist. Wie sollte es da gar möglich sein, die Veränderung der Leitfähigkeit durch Schütteln mit wäßrigen Salzlösungen zu erklären?

Nur über die Leitfähigkeit wäßriger Lösungen sind wir bisher gut unterrichtet, es ist aber nicht gelungen, die für wäßrige Lösungen erprobten Gesetze auf nichtwäßrige Lösungen zu übertragen, offenbar spielen in nichtwäßrigen Lösungen noch andere Einflüsse mit. Solche Einflüsse zeigen sich bei Untersuchung von gewissen „Öl"mischungen mit besonders hoher Leitfähigkeit. Man beobachtet eine besonders hohe Leitfähigkeit bei solchen organischen Flüssigkeiten, die Säure und Basis gemischt enthalten, während die Lösungen derselben Säure und derselben Basis im unvermischten Zustande eine unverhältnismäßig geringere Leitfähigkeit aufweisen; die hohe Leitfähigkeit der gemischten Lösung kann deshalb nicht der Säure allein

oder der Basis allein zugeschrieben werden, sondern muß auf eine Verbindung zwischen beiden, ein Salz, zurückgeführt werden. Dies ist an sich selbstverständlich; überraschend ist nur die im Vergleich zu Säure und Basis außerordentlich hohe Leitfähigkeit dieses Salzes[1]). In wäßrigen Lösungen wird ein solches Verhalten meist nicht beobachtet, im Gegenteil wird bei starken Säuren und Basen die Leitfähigkeit durch Vermischung und Neutralisation geringer. Nur schwache Säuren und schwache Basen können ein Verhalten ähnlich den „Öl"mischungen zeigen, weil bekanntlich Salze, auch wenn sie aus schwachen (schlecht leitenden) Säuren oder Basen gebildet sind, stets eine hohe Leitfähigkeit zeigen. In „Öl"lösungen dagegen zeigen alle Säuren, auch solche, die in wäßrigen Lösungen als „starke" gelten, das Verhalten von „schwachen".

Die folgenden Beobachtungen zeigen den sehr großen Leitfähigkeitszuwachs beim Mischen von sauren und basischen „Öl"lösungen deutlich. Verwendet wurde eine Mischung von Nitrobenzol und Salizylsäure, so daß die Salizylsäurekonzentration $^1/_1$ molek. war; bei erhöhter Temperatur hatte diese eine Leitfähigkeit von 3,5 rezipr. Megohm[2]) entsprechend höchstens 2 rezipr. Megohm bei Zimmertemperatur; ferner wurde eine Mischung von Nitrobenzol und Dimethyltoluidin (letzteres in $^1/_1$ molek. Konzentration) verwendet mit der Leitfähigkeit von 0,1 rezipr. Megohm. Durch Mischen dieser beiden Lösungen zu gleichen Teilen entstand ein Gemisch mit einer Leitfähigkeit von 430 rezipr. Megohm! Die Leitfähigkeit steigt also in diesem Falle auf mehr als das 4000fache der Leitfähigkeit der Lösung der reinen Basis und auf etwa das 200fache der Leitfähigkeit der Säure!

Dies kann nur durch Bildung einer neuen chemischen Verbindung erklärt werden. Indes ist es nicht wahrscheinlich, daß Basis und Säure sich quantitativ vereinigen, denn auch in wäßriger Lösung vereinigen sich schwache Basen und Säuren nicht vollständig. Daß dies in „Öl"lösungen der Fall ist, erkennt man daran, daß die Leitfähigkeit auch dann noch weiter steigt, wenn man zu einer gutleitenden Basesäuremischung noch mehr Säure oder noch mehr Base hinzufügt. Der Leitfähigkeitszuwachs, welchen man alsdann beobachtet, ist bedeutend größer als die Leitfähigkeit der zugesetzten Säure oder Base allein in Nitrobenzol, ist aber auch nicht groß genug, daß man auf eine vollständige Vereinigung von Base und Säure schließen könnte. Beispielsweise zeigen dies die folgenden Messungen:

---

[1]) Dies ergibt sich auch aus einer Arbeit von Sill, Zeitschrift für physikal. Chemie, **51**, 755 (1905).

[2]) Salizylsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht in so hoher Konzentration im Nitrobenzol löslich, deshalb konnte diese Lösung nicht bei Zimmertemperatur gemessen werden wie die anderen Lösungen.

Eine Nitrobenzollösung von $^1/_{25}$ molek. Salizylsäure + $^1/_{100}$ molek. Dimethyltoluidin hat eine Leitfähigkeit von 18,5 rezipr. Megohm, verdoppelt man die Konzentration der organischen Base bei gleichbleibendem Säuregehalt, so steigt die Leitfähigkeit nicht etwa auf das Doppelte, sondern nur auf 23,8 rezipr. Megohm, immerhin aber noch ganz erheblich mehr, als der sehr geringen Leitfähigkeit der Basis allein entspricht. Dasselbe beobachtet man, wenn die Basiskonzentration nochmals bei gleichbleibender Säurekonzentration verdoppelt wird; die Leitfähigkeit steigt dann auf 27,5 rezipr. Megohm. Auch wenn man bei konstanter Basiskonzentration die der Säure variiert, ist die Änderung der Leitfähigkeit dieser Konzentrationsänderung nicht proportional:

$^1/_2$ molek. Dimethyltoluidin + $^1/_{20}$ Salizylsäureleitfähigkeit 3,6 rezipr. Megohm
$^1/_2$ „ „ + $^1/_{200}$ „ 4,5 „ „ (statt 3,6).

Aus diesen Beobachtungen kann jedenfalls soviel geschlossen werden, daß zwischen Säure und Basis eine unvollständige Umsetzung stattfindet oder umgekehrt ausgedrückt: es dissoziiert in nichtwäßriger Lösung ein Salz teilweise in Säure und in Basis. Man kann annehmen, daß in nichtwäßriger Lösung ein solcher Zerfall bei allen Salzen stattfindet, denn alle Säuren und Basen verhalten sich wie schwache, auch wenn sie, in Wasser gelöst, eine hohe Affinität besitzen (siehe oben).

Nach bekannten physikalisch-chemischen Gesetzen ist bei einer chemischen Reaktion, wie der eben beschriebenen, im Gleichgewichtszustande

$$\frac{\text{c-Säure . c-Base}}{\text{c-Salz}} = \text{const.}$$

(wo c die Konzentration des betreffenden Stoffes bedeutet).

Hiermit ist es begründet, weshalb bei Zusatz von überschüssiger Base bei konstanter Säurekonzentration die Salzkonzentration steigt und damit die Leitfähigkeit, was eben beobachtet wurde. Indes ist eine quantitative Anwendung zur Berechnung der Veränderung der Leitfähigkeit mit der Konzentration nicht praktisch durchführbar. Auch in wäßriger Lösung ist bekanntlich das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz, welches vom Massenwirkungsgesetz abgeleitet ist, nicht gültig; in nichtwäßrigen Lösungen treten noch viel kompliziertere Abweichungen auf, sinkt doch z. B. bisweilen die molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung. Eine gründliche wissenschaftliche Aufklärung dieser Verhältnisse dürfte noch viele Arbeit erfordern. Die obige Formel kann daher nur in erster Annäherung als richtig gelten, vermutlich sind die Umsetzungen in nichtwäßrigen Lösungen infolge Assoziation oder ähnlichem sehr kompliziert.

3. Potentialdifferenz an der Grenze von Phasen mit einem gemeinsamen Ion. Im folgenden soll die Ursache der nicht-proportionalen Verteilung der Ionen durch elektromotorische Messungen erforscht werden. Wir benützen hierbei eine gut leitende „Öl“lösung, und zwar eine an Säure und Basis stark konzentrierte, als Mittelleiter in einer galvanischen Kette; nach den eben beschriebenen Untersuchungen wissen wir, daß eine solche Lösung die Anionen des Säurerestes und die Kationen des Basisrestes in verhältnismäßig hoher Konzentration enthält.

Mit diesem „Öl“ werden derart Ketten aufgebaut, daß die aneinander grenzenden „Öl“- und Wasserschichten von vornherein dieselben

Ionen enthalten; dann ist die Anwendung der Phasengrenztheorie besonders einfach gemacht. Wir benutzen z. B. eine Lösung von Salizylsäure und Dimethyltoluidin in Nitrobenzol (je $^1/_1$ molek. Konzentration). Mit dieser Nitrobenzolmischung bauen wir die Kette auf:

Hg-Elektrode in $^1/_1$ molek. KCl	/	Nitrobenzolmischg.	/ (a)	wäßr. Na-Salizylatlösg.	/ (b)	Hg-Elektrode in $^1/_1$ molek. KCl

und bestimmen deren Spannung bei verschiedenen Salzgehalten der wäßrigen Lösung.

Dieses Beispiel ist zu Präzisionsmessungen besonders geeignet, denn erstens ist die Änderung der Spannung ausschließlich auf eine Wirkung der Teilkraft an der Phasengrenze zwischen Nitrobenzol und Wasser zurückzuführen, also bei **a** lokalisiert. Die Teilkraft an der Grenze der variablen (Na-Salizylat-) Lösung und der $^1/_1$ KCl-Elektroden verschwindet völlig, weil die Wanderungsgeschwindigkeit der positiven und negativen Ionen in beiden wäßrigen Lösungen gleich groß ist. (Vgl. Theorie von Nernst und Planck.) Zweitens wird die Ionenkonzentration in der Nitrobenzolschicht wegen ihrer beträchtlichen Größe durch die aus der Wasserphase eindringenden Salzmengen auch bei hohen wäßrigen Konzentrationen nicht beeinflußt.

Schüttelt man nämlich die genannte Nitrobenzolmischung mit $^1/_1$ gramm-molek. Na-Salizylatlösung, so ändert sich ihre Leitfähigkeit kaum (sie sinkt von 430 auf 420 Megohm bei Schütteln mit $\frac{m}{5}$ Na-Salizylatlösung), es findet also jedenfalls keine Leitfähigkeitszunahme statt, die auf eine Salzaufnahme schließen läßt.

Wir bestimmen die Spannung der Kette bei verschiedenen Konzentrationen der Natriumsalizylatlösung:

			Differenzen:
bei $^1/_1$	molekular wurde gemessen	0,0705 Volt	
			>0,0175 Volt
bei $^1/_2$	„ „ „	0,053 „	
			>0,0175 „
bei $^1/_4$	„ „ „	0,0355 „	

Die Genauigkeit gerade dieser Spannungsmessungen ist viel größer als bei anderen „Öl“systemen; auch sind sie zeitlich völlig umkehrbar, was sogar an Metallelektroden nicht in demselben Maße der Fall ist. Die Veränderung der elektromotorischen Kraft entspricht denn auch genau dem Werte, der sich aus der Phasengrenztheorie berechnet. Die Differenzen der angegebenen Messungen sind diejenigen der Ketten:

+ $^1/_1$ mol. Natr.-Salizylat / Nitrobzl.-Mischung / $^1/_2$ mol. Natr.-Salizylat — und

+ $^1/_2$ mol. Natr.-Salizylat / Nitrobzl.-Mischung / $^1/_4$ mol. Natr.-Salizylat —,

da die Konzentration des gemeinsamen Ion, des Salizylsäureanion, in

der Nitrobenzolphase konstant ist, so ist die Kraft gleich 0,058 lg 2 = 0,0175 Volt, Theorie und Beobachtung stimmen also genau überein.

Es sind auch Messungen mit derselben Nitrobenzolmischung unter Verwendung von Natriumsalizylatlösungen geringeren Gehalts ausgeführt worden:

+ 1/4 mol. Natr.-Saliz. / Nitrobenzolmischung / 1/8 mol. Natr.-Saliz. — gemessen: 0,014 Volt,

ebenso: $\frac{m}{8}$ gegen $\frac{m}{16}$ gemessen: 0,014 Volt,

$\frac{m}{16}$ „ $\frac{m}{32}$ „ 0,010 „

$\frac{m}{32}$ „ $\frac{m}{64}$ „ 0,006 „

Diese Messungen ergeben durchweg geringere Werte als 0,0175 Volt, weil auch reines Wasser bei Berührung mit der Nitrobenzolmischung Elektrolyte (Salizylsäure) aufnimmt. Unter den entsprechenden Wert wird also die Konzentration nie sinken. Wie die Zahlen zeigen, nimmt deshalb die Potentialdifferenz nicht stetig ab, sondern nähert sich einem Minimalwert, welcher durch die Verteilung der Elektrolyte zwischen Wasser und Nitrobenzol bestimmt ist. Um diese Verteilung zu bestimmen, wurde die Nitrobenzolmischung mit wenig Wasser durchgeschüttelt und die Leitfähigkeit desselben bestimmt. Es ergab sich $2{,}7 \cdot 10^{-8}$ rezipr. Megohm, was etwa einer Ionenkonzentration von 0,03 molekular entspricht, wenn man die Beweglichkeit der Ionen zu etwa 40 annimmt.

Dieser Wert muß der Ionenkonzentration der Natriumsalizylatlösung zugezählt werden; um soviel ist der Salzgehalt erhöht durch Übertritt von Salz aus der Nitrobenzolschicht in die wäßrige Lösung.

Die Konzentration der ursprünglich 1/4 molek. Natriumsalizylatlösung steigt also hierdurch auf 0,28; die der $\frac{m}{8}$ auf 0,155. Hieraus berechnet sich die Kraft der Kette: $\frac{m}{4}$ Natr.-Salizyl. gegen $\frac{m}{8}$ Natr.-Salizylat also zu $0{,}058 \lg \frac{0{,}28}{0{,}155} = 0{,}015$ Volt, was mit dem gemessenen Wert befriedigend übereinstimmt. Ebenso ist die Kraft der Ketten mit noch kleineren Konzentrationen zu berechnen.

1/8 mol. gegen 1/16 mol. ist tätsächlich	0,155 gegen	0,093 mol.,	ber. 0,013 Volt,	beob. 0,014 Volt,
1/16 „ „ 1/32 „ „ „	0,093 „	0,061 „	„ 0,010 „	„ 0,010 „
1/32 „ „ 1/64 „ „ „	0,061 „	0,045 „	„ 0,006 „	„ 0,006 „

Hiermit ist erwiesen, daß die Potentialdifferenz an der Phasengrenze zwischen „Öl" und Wasser sich auch innerhalb eines größeren Konzentrationsbereichs genau nach der Theorie vorausberechnen läßt. —

Bei allen diesen Messungen war das Anion der Salizylate (negative Ladung) beiden Phasen gemeinsam. Deshalb war die verdünntere Lösung auf der Seite des negativen Pols. Baut man nun Konzentrationsketten mit der gleichen Nitrobenzolmischung mit Dimethyltoluidinhydrochlorid auf, so ist im Gegensatz hierzu das positive Ion beiden benachbarten Phasen gemeinsam. Die elektromotorische Kraft müßte sich also im entgegengesetzten Sinne ändern; die Kette:

— 1/1 molek. Dimethyltoluid.-HCl / Nitrobenzolmischung / 1/2 molek. Dimethyltol.-HCl +

ist analog der Kette:

$^1/_1$ molek. $AgNO_3$-Lösung / AgCl / $^1/_2$ molek. $AgNO_3$-Lösung.

Das Experiment bestätigt dies.

Es wurde die Kraft eines Systems gemessen:

Hg-Elektrode in $^1/_1$ molek. KCl	/	Nitrobenzolmischung	a / a	Dimethyltoluidin-HCl-Lösung wechselnder Konzentration	b / b	Hg-Elektrode in $^1/_1$ molek. KCl

bei	$^1/_1$	molek. Konzentration der wäßrigen Lösung	— 0,068 Volt
„	$^1/_2$	„ „ „ „ „	— 0,052 „
„	$^1/_4$	„ „ „ „ „	— 0,038 „
„	$^1/_8$	„ „ „ „ „	— 0,025 „
„	$^1/_{16}$	„ „ „ „ „	— 0,016 „

Die Veränderung der elektromotorischen Kraft beträgt also

$^1/_1$	molek. gegen	$^1/_2$	molek.	0,015 Volt
$^1/_2$	„ „	$^1/_4$	„	0,014 „
$^1/_4$	„ „	$^1/_8$	„	0,013 „
$^1/_8$	„ „	$^1/_{16}$	„	0,009 „

Die Werte bleiben durchweg hinter dem berechneten (0,0175 Volt) etwas zurück. Eine genaue Berechnung ist jedoch in diesem Falle nicht durchführbar, weil die Veränderung der Potentialdifferenz bei **b** an der Uebergangsstelle zwischen Elektrode und wäßriger Lösung nicht ohne weiteres vernachlässigt werden kann wie bei Natriumsalizylatlösungen. Es ist ferner zu bedenken, daß eine Lösung von Dimethyltoluidin in wäßriger HCl-Lösung in komplizierter Weise hydrolytisch gespalten ist.

Deshalb dürften wohl die angegebenen Messungen als eine genügende Bestätigung der Theorie angesehen werden. Wie man sieht, werden die Differenzwerte auch in diesem Falle kleiner, aus dem gleichen Grunde offenbar wie bei den Ketten mit Natriumsalizylat.

4. Die Reversibilität gegen Basen und Säuren bei Ketten mit gutleitendem Ölmittelleiter. Bei den „Öl"ketten, von denen soeben die Rede war, ist die Vorausberechnung des elektromotorischen Konzentrationseffekts die gleiche wie bei den Ketten mit festem Salzmittelleiter (vgl. oben S. 74). Für die Theorie muß es in der Tat gleichgültig sein, ob die Phasengrenze durch ein wasserunlösliches, elektrolytisch leitendes festes Salz zustande kommt oder durch eine elektrolytisch leitende Mischung organischer „Öle". Es kommt nur darauf an, daß beide Phasen ein gemeinsames Ion enthalten und daß der Salzgehalt der mittleren Phase („Öl" oder festes Salz) nicht durch Eindringen von Elektrolyten aus der wäßrigen Phase geändert wird. Diese Bedingungen sind bei beiden Arten von Ketten erfüllt. Trotzdem zeigen die „Öl"ketten mit gutleitenden Mischungen in anderer Hinsicht bemerkenswerte Unterschiede gegen die Ketten mit festen Salzen. Sie zeigen insbesondere die R e v e r s i b i l i t ä t g e g e n v e r s c h i e d e n e I o n e n, so wie die

Salizylaldehydketten (Ketten mit festen Salzen dagegen nicht). Wie die folgenden Überlegungen zeigen, ist dies zu erwarten. Bauen wir z. B. mit derselben Nitrobenzolmischung, die in der Musterkette (S. 90) benutzt wurde, eine Kette auf, welche zwei verschieden starke NaOH-Lösungen statt Natriumsalizylat enthält. Welche Wirkung muß dieser Ersatz von Natriumsalizylat durch NaOH haben? Das NaOH wird sich offenbar mit der Salizylsäure, welche aus der Nitrobenzolmischung in die wäßrige Phase übertritt, vereinigen, wodurch Natriumsalizylat gebildet wird. Hierdurch wird allerdings Salizylsäure der Nitrobenzolmischung entzogen, deren Konzentration infolgedessen nicht mehr konstant ist; aber durch diese Fortnahme ändert sich der Bestand an Salizylsäureanionen in der Nitrobenzolmischung doch längst nicht proportional der wäßrigen Konzentration und zwar am allerwenigsten bei hoher Salizylsäurekonzentration.

Ist z. B. der Gehalt der Nitrobenzolmischung an Säure $^1/_1$ molek., der Gehalt der wäßrigen Lösungen an NaOH dagegen nur $^1/_{10}$ resp. $^1/_{100}$ molek., so kann die Konzentration der Nitrobenzolmischung höchstens auf 0,9 resp. 0,99 molek. sinken (wobei angenommen ist, daß gleiche Volumen Wasser und Nitrobenzol sich ins Gleichgewicht setzen).

Die Anordnung:

+ $^1/_{10}$ molek. NaOH / Nitrobenzolmischung / $^1/_{100}$ molek. NaOH —

verändert sich also in

+ $^1/_{10}$ molek. Natr.-Salizylat / Nitrobenzolmischung 0,9 mol. 0,99 mol. / $^1/_{100}$ molek. Natr.-Salizylat —;

es ist damit ohne weiteres verständlich, daß sie einen beinahe ebenso großen Konzentrationseffekt zeigt, wie die Kette, welche von vorneherein mit Natriumsalizylatlösungen aufgebaut ist.

Verwendet man statt NaOH HCl-Lösungen, so muß der entgegengesetzte Konzentrationseffekt eintreten. Denn eine Kette wie z. B.

$^1/_{10}$ molek. HCl-Lösung / Nitrobenzolmischung / $^1/_{100}$ molek. HCl-Lösung

verändert sich infolge ähnlicher Umsetzungen an den Phasengrenzen wie bei dem zuletzt beschriebenen Beispiel in die folgende Kette:

$^1/_{10}$ mol. Dimethyltoluidin-HCl-Lsg. / Nitrobenzolmischung 0,9 molek. 0,99 molek. / $^1/_{100}$ mol. Dimethyltoluidin-HCl-Lsg.

Damit ist also auch die Reversibilität gegen HCl abgeleitet. Messungen derartiger Ketten sind durchgeführt worden und haben die erwartete Wahrnehmung des Konzentrationseffekts bestätigt.

Verwendet wurde hierfür diesmal eine dreifach molek. Lösung von Dimethylanilin und Salizylsäure im Benzaldehyd. In das U-Rohr der Elektrode gefüllt, ergab sich hiermit in neutraler $^1/_{10}$ molek. KCl eine elektrische Kraft von 0,004 Volt, also

fast Null, durch wachsenden Zusatz von Säure wurde diese Kraft negativer, durch wachsenden Zusatz von Basis positiver, wie sich aus der folgenden Tabelle ergibt[1]):

Säure.

$^1/_{1250}$ molek. HCl	0,010 Volt
$^1/_{250}$ „ „	0,020 „
$^1/_{50}$ „ „	0,037 „
$^1/_{10}$ „ „	0,059 „

Alkali.

$^1/_{1250}$ molek. NaOH	0,0 Volt
$^1/_{250}$ „ „	0,004 „
$^1/_{50}$ „ „	0,031 „
$^1/_{10}$ „ „	0,049 „

Trägt man diese Werte auf einem Koordinatensystem ein, so erhält man doppelt logarithmische Kurven, welche denjenigen von Haber und Klemensiewicz durchaus ähnlich sind.

Es liegt nahe, hieran anschließend die Frage aufzuwerfen, ob nicht vielleicht die Wirkung der Säure-Alkali-Glasketten nach Haber und Klemensiewicz (siehe oben S. 77) auf ähnliche Verschiebungen der Elektrolytverteilung infolge von chemischen Umsetzungen zurückzuführen sei. Bisher konnte indes eine Antwort hierauf durch experimentelle Untersuchungen nicht gegeben werden.

5. Die Reversibilität gegen verschiedene Ionen bei den Ketten mit gutleitenden „Öl"mittelleitern. Außer mit HCl und NaOH kann man auch mit vielen anderen Salzlösungen Konzentrationseffekte an einer gut leitenden „Öl"mischung hervorrufen. Die Größe und Richtung des Effekts hängt von der chemischen Einwirkung des Salzes auf die Stoffe in der Nitrobenzolmischung ab.

Das charakteristische Kennzeichen solcher Konzentrationsketten besteht darin, daß an der Phasengrenze „Öl"/Wasser von vornherein nicht Gleichgewicht herrscht. Durch die Wirkung der Diffusion und durch chemische Wechselwirkung wird erst ein stationärer Zustand hergestellt. Bestandteile der einen Phase treten in die andere Phase über, reagieren miteinander und die Produkte verteilen sich anders als die zuerst vorhandenen Stoffe. Die Natur dieser Vorgänge können wir bei Ketten mit gutleitendem

[1]) Daß diese Mischung gegen die eigenen Ionen ebenfalls eine Reversibilität, wie die früher benutzte Nitrobenzolmischung, ergibt sich aus den folgenden Differenzwerten:

+ $^1/_{20}$ molek. Dimethylanilin-HCl / Benzaldehydmischung / $^1/_2$ molek. Dimethylanilin-HCl — gemessen: 0,040 Volt,

— $^1/_{20}$ molek. Natr.-Salizylat / Benzaldehydmischung / $^1/_2$ molek. Natr.-Salizylat + gemessen: 0,040 Volt.

Mittelleiter erkennen, weil über die Gesetze der Ionisierung in der „Öl“phase etwas bekannt ist und dann auch, weil der Konzentrationseffekt in beiden Richtungen eintreten kann. Die Richtung des elektromotorischen Konzentrationseffekts wird durch die Art der chemischen Wechselwirkung und durch die Verteilung der Reaktionsprodukte bestimmt. Beispielsweise wird man bei der oben beschriebenen Kette mit gutleitendem „Öl“mittelleiter das Natriumsalizylat auch durch Natriumsalze anderer organischer Säuren ersetzen können; in allen diesen Fällen sind die Wirkungen der chemischen Umsetzung auf die Salzverteilung ähnlich wie bei NaOH.

Wenn z. B. zwei verschieden konzentrierte Natriumbenzoatlösungen mit einem „Öl“mittelleiter, enthaltend Toluidin und Salizylsäure, zu einer Kette vereinigt werden, so treten folgende Veränderungen in der Nähe der Phasengrenze ein: Natriumbenzoat tritt zum Teil aus der wäßrigen Lösung in die Nitrobenzol über; dort findet mit dem vorhandenen Toluidinsalizylat folgende Umsetzung statt:

$$\text{Toluidinsalizylat} + \text{Natriumbenzoat} \rightleftarrows \text{Natriumsalizylat} + \text{Toluidinbenzoat}.$$

Man kann nun annehmen, daß das Toluidinsalizylat zum größten Teil in der „Öl“phase gelöst bleibt, während das Natriumsalizylat zum erheblichen Teil wieder in die wäßrige Lösung zurücktritt. Es wird also in der wäßrigen Lösung ein Teil des dort vorhandenen Natriumbenzoat in Natriumsalizylat verwandelt. Durch diese Umsetzung verwandelt sich also eine Kette:

— $^1/_{10}$ molek. Natr.-Benzoat / o.-Kresolmischung mit Toluidin und Salizylsäure / $^1/_2$ molek. Natr.-Benzoat +

in die folgende:

— K. $^1/_{10}$ molek. Natr.-Salizylat / o.-Kresolmischung / K. $^1/_2$ molek. Natr.-Salizylat +.

Wie groß die Natriumsalizylatkonzentration ist, wird durch die Größe des Faktors ausgedrückt. Doch ist dessen Größe ohne praktische Bedeutung, da es nur auf das Verhältnis der Konzentrationen ankommt. Das Experiment bestätigt diese Ableitung vollkommen; die Kette mit den beiden Natriumbenzoatlösungen hat eine Kraft von 0,039 Volt in der angedeuteten Richtung; dieser Wert entspricht genau dem, was sich nach der logarithmischen Formel berechnet $\left(\frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2} = 0{,}058 \ln 5 = 0{,}040 \text{ Volt}\right)$.

Mit Natriumazetat anstelle von Natriumbenzoat ($^1/_2$ gegen $^1/_{10}$) ergibt sich mit demselben Mittelleiter eine Kraft von 0,025 Volt in derselben Richtung. Auch in diesem Falle ist eine Bildung von Natriumsalizylat und Anreicherung desselben in der wäßrigen Lösung möglich:

$$\text{Toluidinsalizylat} + \text{Natriumazetat} \rightleftarrows \text{Toluidinazetat} + \text{Natriumsalizylat}.$$

Auch ein Konzentrationseffekt in entgegengesetzter Richtung läßt sich durch viele Salze hervorbringen. Man hat hierfür ein Salz aufzusuchen, mit welchem die chemische Umsetzung die neue Gleichgewichtsverteilung in anderer Richtung beeinflußt.

Beispielsweise ist dies der Fall, wenn man eine Konzentrationskette mit Anilin-

HCl unter Verwendung desselben Mittelleiters aufbaut; mit Toluidinsalizylat ist die Umsetzung möglich:

Toluidinsalizylat + Anilinchlorid $\rightleftarrows$ Anilinsalizylat + Toluidinchlorid.

In diesem Falle wird sich das neugebildete Salizylat, Anilinsalizylat, nicht im Wasser anreichern, weil es aus zwei organischen Bestandteilen besteht; vielmehr ist dies bis zu einem gewissen Grade mit Toluidinchlorid mit der Fall. Es wird sich die Kette

konzentr. Anilin-HCl / Kresolmischung / verd. Anilin-HCl-Lösung

in die folgende verwandeln:

konzentr. Toluidin-HCl-Lösung / Kresolmischung / verd. Toluidin-HCl-Lösung,

deren elektromotorischer Konzentrationseffekt, wie uns bekannt, in der entgegengesetzten Richtung liegt.

Das Experiment bestätigte dies und ergab für die Kette mit $^1/_{10}$ gegen $^1/_2$ Anilin-HCl 0,025 Volt; eine Kette mit $^1/_{10}$ gegen $^1/_2$ Methylanilin-HCl hatte 0,016 Volt in gleicher Richtung.

Ein Salz wie KCl, bei welchem eine chemische Reaktion und eine dadurch bewirkte Änderung der Verteilung nicht möglich ist, ruft auch keinen elektromotorischen Konzentrationseffekt hervor; die Kette

$^1/_{10}$ mol. KCl / o.-Kresolmischung / $^1/_{100}$ mol. KCl

ist denn auch stromlos gefunden worden.

Die Möglichkeit einer chemischen Umsetzung und eine dadurch bedingte Verschiebung der Verteilung ist somit als wesentliche Bedingung des Konzentrationseffektes erkannt; damit ist die sog. „Reversibilität gegen mehrere Ionen“ erklärt.

6. Der Konzentrationseffekt der Salizylaldehydketten. Durch die Anwendung der beschriebenen Erfahrungen läßt sich auch teilweise die Ursache der nichtproportionalen Ionenverteilung und des Konzentrationseffekts mit Salizylaldehyd oder ähnlichen Substanzen aufklären. Auch in allen diesen Fällen befinden sich die Phasengrenzen a priori nicht im Gleichgewicht; somit ist die Möglichkeit gegeben, daß die Verteilung der Salze zwischen den Phasen durch chemische Wechselwirkung beeinflußt wird.

Betrachten wir z. B. die Vorgänge an der Phasengrenze einer KCl-Lösung gegen Salizylaldehyd. Wenn keine Salizylsäure in dem Aldehyd zugegen wäre, so würde KCl sich bei wechselnder Konzentration im gleichen Verhältnis zwischen beiden Phasen verteilen. Das würde bedeuten, daß ein Konzentrationseffekt ausgeschlossen ist, wie es denn bei nicht-sauren „Ölen“ durch das Experiment auch bestätigt wird.

Wenn nun aber eine Säure wie Salizylsäure im Aldehyd zugegen ist, so wirkt diese — infolge ihres erheblichen Überschusses sehr stark — auf die durch nichtelektrolytische Spaltung freigemachte Base ein und

bildet ein neues Salz. Von welcher Art dieses Umsetzungsprodukt ist, kann nicht genau bestimmt werden. Soviel ist aber sicher, daß KCl nicht nur als solches in dem säurehaltigen Aldehyd zugegen ist, sondern daß die freie Base sich mit der überschüssigen Säure vereinigt. Wie sollte sonst auch die Beobachtung zu erklären sein, daß pikrinsäurehaltiges Nitrobenzol mehr Salz bei Schütteln aufnimmt als säurefreies Nitrobenzol (siehe oben S. 82)? Auch in diesem Falle muß eine solche Umsetzung mitspielen. Das durch Umsetzung gebildete Kalisalz unterliegt einer elektrolytischen Dissoziation; es entstehen also in dem säurehaltigen Aldehyd Kaliumionen, die nicht vom KCl herstammen. Um die Nichtproportionalität der Ionenverteilung zu erklären, ist ferner anzunehmen, daß die Konzentration des umgesetzten Kaliumsalzes im Aldehyd der wäßrigen KCl-Konzentration **nicht** proportional ist. Wie dies möglich ist, kann allerdings theoretisch noch nicht begründet werden. Hier zeigt es sich wieder, daß unsere Kenntnisse über den Zustand leitender Lösungen noch unvollständig sind.

Die Annahme, daß der Salzgehalt des Salizylaldehyd überwiegend durch das Umsetzungsprodukt der Salizylsäure mit KCl bestimmt sei, besteht aber nur dann zu Recht, wenn die wäßrige KCl-Lösung verdünnt ist. Durch Steigern der wäßrigen KCl-Konzentration, wodurch die KCl-Konzentration im „Öl“ ebenfalls steigt, kann man es dahin bringen, daß die konzentrationsvariable KCl-Menge im „Öl“ ebensogroß ist wie die des umgesetzten Kali-Salzes, welche nicht von der wäßrigen Konzentration abhängt. Hierdurch wird der Konzentrationseffekt vermindert. Bei ein und demselben Salizylaldehyd muß also der Konzentrationseffekt bei steigender Konzentration immer kleiner werden und schließlich unter Umständen verschwinden. Dies war auch schon durch zahlreiche Experimente erwiesen (vgl. Tabelle S. 64 ff.).

So wurde z. B. mit einem Salizylaldehyd, welches wenig Säure enthielt, folgendes beobachtet:

Ketten:				
$^5/_2$ molek. KCl-Lösung	/ Salizylaldehyd /	$^1/_2$ molek. KCl-Lösung	+ 0,004 Volt
$^1/_{50}$ „ „	„	$^1/_{250}$ „ „	+ 0,028 „

Obgleich, wie man sieht, das Verhältnis der Konzentrationen bei diesen beiden Beispielen das gleiche ist, nämlich 1 : 5, so ist doch im letzteren Falle der Konzentrationseffekt 7mal größer, weil beide Konzentrationen viel geringer sind.

Pflanzenschalen zeigen das gleiche Verhalten, z. B.:

$^1/_1$ molek. KCl	/ Apfelschale /	$^1/_2$ molek. KCl	0,001 Volt
$^1/_{40}$ „ „	„	$^1/_{80}$ „ „	0,015 „

Eine Anzahl weiterer Beispiele hierfür liegen vor. Durchweg ist bei höheren Konzentrationen der elektromotorische Konzentrationseffekt kleiner.

7. Abhängigkeit des Konzentrationseffekts vom Säuregehalt des Salizylaldehyd. Es ist hiernach so gut wie erwiesen, daß das Auftreten und das Abklingen des Konzentrationseffekts dadurch bedingt wird, daß in der „Öl"phase entweder der unverändert übergetretene Elektrolyt überwiegt (in unserem Beispiele KCl) oder das Umsetzungsprodukt. Bei hohem Säuregehalt kann die Menge des Umsetzungsproduktes so groß sein, daß es auch bei hohem Salzgehalt der wäßrigen Lösung immer noch überwiegt; dann wird der Konzentrationseffekt also nie ganz verschwinden. Ein solcher Fall ist offenbar bei einem an Salizylsäure gesättigten Salizylaldehyd gegeben, denn bei den höchsten Salzgehalten der wäßrigen Lösung, die schon nahe der Sättigung sind, zeigt sich immer noch eine erhebliche Konzentrationswirkung, z. B. hat die Kette

$$- \, ^5/_2 \text{ molek. KCl / Salizylaldehyd / } ^1/_2 \text{ molek. KCl} +$$

eine Kraft von 0,018 Volt; dagegen zeigt dieselbe mit einem frisch destillierten Salizylaldehyd, der nur Spuren von Säure enthält, eine viel kleinere Spannung, nämlich 0,006 Volt. Bei niedrigeren KCl-Konzentrationen ist ein Unterschied zwischen stark und schwach säurehaltigem Aldehyd in dieser Hinsicht nicht zu bemerken; z. B. bei $^1/_{10}$ gegen $^1/_{50}$ KCl in allen Fällen 0,024 Volt, bei $^1/_{50}$ gegen $^1/_{250}$ KCl 0,028 Volt. Dies ist auch zu erwarten, da dann unter allen Umständen der Gehalt des Salizylaldehyds an umgesetztem Elektrolyt überwiegt.

Mit schwachen Säuren muß sich das Aufhören des Konzentrationseffekts noch deutlicher bemerkbar machen, weil dann die Menge des ungesetzten Elektrolyten geringer sein muß. Zur Bestätigung hierfür seien folgende Messungen mit Benzylalkohol, welcher Benzoesäure in hoher Konzentration gelöst enthält, angeführt ($^1/_1$ molek.); es wurde hiermit der Konzentrationseffekt von KCl-Lösungen bestimmt.

$^1/_2$ molek. gegen	$^1/_{10}$ molek.	. . . .	0,0 Volt
$^1/_{10}$ " "	$^1/_{50}$ "	. . . .	0,002 "
$^1/_{50}$ " "	$^1/_{250}$ "	. . . .	0,007 "
$^1/_{250}$ " "	$^1/_{1250}$ "	. . . .	0,014 "
$^1/_{1250}$ " "	$^1/_{6250}$ "	. . . .	0,017 "

Die Richtung des Konzentrationseffekts ist bei allen Salzen die gleiche, weil die Salizylsäure auf alle Salze unter Bildung von Salizylaten einwirken kann. Sogar bei Salizylaten ist eine solche Einwirkung nicht ausgeschlossen; es zeigt sich denn auch, daß sogar Natriumsalizylatlösungen einen Konzentrationseffekt in derselben Richtung wie NaCl oder KCl zeigen.

Das in das „Öl" eindringende Natriumsalizylat spaltet sich in Base und Säure, und die freie Base vereinigt sich mit Salizylsäure wiederum zu einem Umsetzungsprodukt, dessen Konzentration nahezu konzentrationsunabhängig wird. Folgende Messung zeigt den Konzentrationseffekt des Natriumsalizylates

$$- \, ^1/_{50} \text{ Natriumsalizylat / Salizylaldehyd / } ^1/_{1250} \text{ Natriumsalizylat} + 0{,}032 \text{ Volt.}$$

Diese Wirkung ist überraschend; man sollte das Gegenteil erwarten; da Salizylsäure in Wasserstoff- und Salizylsäureionen dissoziiert und somit die Salizylsäureionen im Aldehyd bei konstanter Konzentration bleiben, während die wäßrige Salizylsäureionenkonzentration variiert, so sollte ein Konzentrationseffekt in entgegengesetzter Richtung eintreten, nämlich einer, der sich auf die Salizylsäureionen bezieht. Dies ist jedoch nur bei hohen Konzentrationen der Fall, die Kette:

+ $^5/_2$ Natriumsalizylat / Salizylaldehyd / $^1/_2$ Natriumsalizylat — 0,006 Volt

zeigt eine schwache Veränderlichkeit in dieser Richtung.

Ohne Kenntnis der eigentümlichen Dissoziationen, welche in „Öl"lösungen vor sich gehen, wären diese Erscheinungen mit den Salizylaten überhaupt nicht zu verstehen. —

Daß bei basischen „Ölen" ein Konzentrationseffekt in der entgegengesetzten Richtung auftreten muß, ist leicht zu verstehen, die überschüssige Base wirkt in diesen Fällen auf die von dem Salz abdissoziierte Säure unter Bildung eines neuen Salzes ein. Bei Toluidin z. B. entsteht Toluidinsalz in konstanter Konzentration; dadurch wird die Konzentration der gemeinsamen negativen Ionen in der „Öl"phase konstant gehalten.

8. Zusammenfassung. Es wird zunächst die Leitfähigkeit nichtwäßriger Lösungen untersucht und Beobachtungen früherer Forscher bestätigt, wonach solche Lösungen, wenn sie nur eine Base oder nur Säure enthalten, eine viel geringere Leitfähigkeit besitzen, wie wenn Säure und Base zusammen darin enthalten sind. Die hohe Leitfähigkeit ist auf Bildung eines Salzes zurückzuführen, welches sich auf Grund einer unvollständig verlaufenden Reaktion aus Säure und Basis bildet. Alle Säuren und Basen, auch solche, welche in wäßriger Lösung stark saure oder stark basische Eigenschaften haben, zeigen, in einem „Öl" gelöst, schwache Affinität, daher die unvollständige Neutralisation.

Infolge dieses graduellen Unterschiedes zwischen wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen beeinflussen unter gewissen Bedingungen chemische Umsetzungen die Verteilung eines Salzes zwischen zwei Phasen. Hiermit hängt die nichtproportionale Ionenverteilung und der elektromotorische Konzentrationseffekt bei sauren und basischen „Ölen" zusammen. In welcher Weise dies geschieht, ist allerdings vorläufig noch nicht in allen Einzelheiten festgestellt und bedarf noch weiterer Untersuchungen.

Daß chemische Umsetzungen die Salzverteilung beeinflussen, wird auch durch Untersuchung von "Öl"ketten erweisen, die eine gutleitende „Öl"mischung mit bekannter Dissoziation enthalten. Mit diesen Mischungen kann man sowohl Ketten untersuchen, welche in „Öl" und Wasser von vornherein dasselbe Ion enthalten, als auch solche, die verschiedene Ionen enthalten. Die verschiedensten Ionen können einen Konzentrationseffekt erzeugen und zwar in positiver und in negativer Richtung bei derselben „Öl"-mischung, je nach der Art der chemischen Umsetzung an der Phasengrenze. —

Nach dem Gesamtergebnis der beiden letzten Abschnitte darf man vermuten, daß eine thermodynamische Erklärung auch für den Konzentrationseffekt gelingen wird, womit dann auch die Erscheinung an biologischen Objekten erklärt wäre. Nur gewisse spezielle Fragen sind noch ungelöst.

Siebenter Abschnitt.

Verschiedene empirische Regeln über „Öl"ketten insbesondere über konstitutive Einflüsse.

1. Aus „Ölen" und wäßrigen Lösungen können Kettensysteme in unendlich großer Anzahl zusammengestellt werden. Um dieselben sämtlich zu untersuchen, wäre eine kaum zu bewältigende Arbeit zu leisten, wenn keinerlei Gesetzmäßigkeiten sich auffinden ließen. Die systematischen Untersuchungen haben gewisse empirische Regeln ergeben, und außerdem die Anwendbarkeit allgemeiner physikalischer Gesetze unter gewissen Annahmen dargetan. Ist es nun möglich, das Verhalten sämtlicher „Öl"-ketten, ohne Beobachtung a priori voraus zu berechnen? Diese Berechnung kann nur in einem bescheidenen Umfang gelingen, u. a. weil die experimentellen Daten für die Anwendung der Theorie, die Verteilungskoeffizienten, in den meisten Fällen unbekannt sind.

Man muß berücksichtigen, daß der Fortschritt der Forschung auf diesem Gebiete auf experimenteller Grundlage beruht. Aus der bisher gewählten Darstellung geht dies nicht hervor, weil eine Einheitlichkeit unter dem Bilde der physikalischen Theorie angestrebt wurde; aber tatsächlich gelang die Auffindung der Beobachtungen auf Grund von Experimenten, noch ehe die Theorie in Betracht gezogen wurde.

Zuerst wurde der Konzentrationseffekt mit Anilin beobachtet. Die Vermutung lag nahe, daß saure „Öle" einen umgekehrten Konzentrationseffekt wie „basische" zeigen würden; so wurde zunächst mit Benzaldehyd experimentiert, und dann, um noch stärkere Wirkungen zu erzielen, mit dem stärker sauren Salizylaldehyd. Die Berücksichtigung der Konstitution der organischen Substanz war also der Wegweiser bei der Erforschung dieses unbekannten Gebietes der Elektrochemie.

2. Unterschiedlicher chemischer Effekt der Kationen- und der Anionensalzreihen bei verschiedenen „Ölen". Beim experimentellen Erforschen der „Öl"ketten haben sich gewisse empirische Gesetzmäßigkeiten ergeben, welche wir jetzt einer Kritik unterwerfen wollen. Für die elektromotorischen Kräfte von denjenigen „Öl"ketten, welche aus zwei gleich konzentrierten Lösungen verschiedener Salze bestehen, war als Regel festgestellt worden, daß sie von dem Charakter des „Öls" unabhängig sein sollten. Dies

ist jedoch nur eine näherungsweise gültige Regel. Zwar beobachtet man z. B., daß die elektromotorische Wirkung der Salze: KSCN, KJ, KBr, KCl, bei fast allen „Ölen“ in der gleichen Reihenfolge liegt (wobei KSCN das positivste, KCl das negativste Potential gibt), aber die Größe der elektromotorischen Kraft ist außerordentlich verschieden; bei sauren „Ölen“ ist die Kraft viel kleiner als bei basischen. Beispielsweise hat die Kette:

+ KCSN / Salizylaldehyd / KCl — nur eine Kraft von 0,015 Volt,

dagegen die Kette:

+ KCSN / o.-Toluidin / KCl — 0,140 Volt.

Umgekehrt verhält es sich mit der elektromotorischen Reihenfolge der Salze: $CaCl_2$, LiCl, NaCl, KCl, Chloride organischer Basen, welche ebenfalls für alle „Öle“ zutrifft. Hierbei sind die Differenzen bei sauren „Ölen“ groß, bei basischen klein; beispielsweise bei Salizylaldehyd und Toluidin ergibt sich:

$CaCl_2$ / Salizylaldehyd / NaCl . . . 0,064 Volt
$CaCl_2$ / Toluidin / NaCl . . . . . 0,010 Volt

Folgender Tabelle kann man zahlreiche weitere Beispiele hierfür entnehmen; dieselbe enthält die Werte der elektromotorischen „Öl“ketten:

$\frac{m}{10}$ NaCl / „Öl“ / $\frac{m}{10}$ Lösung eines anderen Salzes

gegen folgende „Öle„ resp. „Öl“mischungen.

Lösungen der folgenden Salze	Salizyl-aldehyd	Nitrobenzol mit 1/5 mol. o-Nitro-benzoesäure	Nitrobenzol mit 1/5 mol. Dimethyl-anilin	o-Toluidin
NaCl	0 Milliv.	0 Milliv.	0 Milliv.	0 Milliv.
NaJ	0 „	+ 3 „	+ 68 „	+ 133 „
NaSCN	+ 15 „	+ 16 „	+ 92 „	+ 140 „
Dimethylanilin-hydrochlorid	— 110 Milliv.	— 210 Milliv.	— 6 Milliv.	— 25 Milliv.
KCl	— 24 „	— 44 „	0 „	0 „
$CaCl_2$	+ 40 „	+ 2 „	— 3 „	+ 10 „

Offenbar hängen diese Erscheinungen mit den entgegengesetzt gerichteten elektromotorischen Konzentrationseffekten bei Toluidin und Salizylaldehyd zusammen. Es läßt sich zeigen, daß sie durchaus mit den Anschauungen harmonieren, die wir in dem letzten Kapitel über das Wesen des Konzentrationseffektes gewonnen hatten.

Betrachten wir zur Erläuterung nochmals die Vorgänge der Salzverteilung beim Salizylaldehyd. Wie aus zahlreichen Beobachtungen abgeleitet und erwiesen ist, erfolgt beim Übertritt eines Elektrolyten z. B. von KCl aus der wäßrigen Lösung in den Al-

dehyd eine Umsetzung desselben zu einem organischen Kalisalz. Wie weit diese Umsetzung verläuft, hängt von der spezifischen chemischen Affinität zwischen Salizylsäure und Kaliumhydroxyd, welches im Aldehyd durch nicht elektrolytische Dissoziation entsteht, ab. Deshalb ist es auch gleichgültig, ob KCl oder ein anderes Kalisalz in der wäßrigen Lösung enthalten ist. Die Kaliumionenkonzentration im Aldehyd wird in diesem Falle fast nur durch die Menge des Umsetzungprodukte bestimmt; die chemische Natur des Anions kann nur einen geringen Einfluß haben.

Wird jedoch in der wäßrigen Lösung KCl durch $CaCl_2$ ersetzt, so muß nunmehr die Salizylsäure sich mit einer anderen Basis umsetzen, wobei also ganz andere Affinitätskräfte in Frage kommen. Es ist verständlich, daß ein erheblicher Einfluß auf die elektromotorische Kraft aus dem Gegensatz KCl / $CaCl_2$ resultiert, und ebenso beim Gegenüberstellen eines anderen Chlorides.

Umgekehrt müssen natürlich die Verhältnisse bei den „Ölen" mit basischen Eigenschaften liegen.

Diese Betrachtungen beweisen, daß nach der Phasengrenztheorie zwischen dem Konzentrationseffekt und dem spezifischen chemischen Effekt bei „Öl"ketten ein Zusammenhang bestehen muß, wie ihn das Experiment dartut.

3. Die elektromotorischen Wirkungen des Quecksilberchlorides. Bei den bisher betrachteten Beispielen war zwar eine weitgehende Verschiedenheit der chemischen Wirkung festgestellt, aber die Tatsache blieb bestehen, daß rein qualitativ die Reihenfolge der Wirkung die gleiche ist. Indes wird bei anderen Salzen sogar die Richtung des chemischen Effektes umgedreht, je nach der Natur des „Öls", das eingeschaltet ist. Ein Beispiel hierfür ist das $HgCl_2$; vergleichen wir die elektromotorische Wirkung von KCl- und $HgCl_2$-Lösung bei verschiedenen Ölketten, so ergibt sich folgendes:

Messungen der Kette: $^1/_{10}$ mol. KCl / „Öl" / $^1/_{10}$ mol. $HgCl_2$

bei o-Kresol eine Kraft von 91 Mill.-Volt, bei m-Kresol 36, in beiden Fällen ist die $HgCl_2$-Lösung negativ, bei p-Kresol dagegen kehrt sich die Kraft um, so daß nunmehr die $HgCl_2$ am positiven Pol ist und zwar mit 27 Mill.-Volt. Ebenfalls erhält man eine positiv gerichtete $HgCl_2$-Wirkung, wenn man eine starke Säure wie z. B. Salizylsäure in o-Kresol löst. Die gleiche Kraftrichtung zeigen Salizylaldehyd (130 Mill.-Volt), Benzaldehyd (100 Mill.-Volt), Zimmtaldehyd (150 Mill.-Volt), Anisaldehyd (120 Mill.-Volt); alle diese Aldehyde enthalten infolge Luftoxydation die entsprechende Säure, ebenso wirkt Azetessigester, der infolge teilweiser Verseifung sauer ist. Benzylalkohol dagegen zeigt wieder eine negativ gerichtete Kraft. Die gemessenen Daten sind Schwankungen unterworfen, da schon geringe Verunreinigungen verändernd wirken; es läßt sich indes erkennen, daß in erster Linie die Azidität des „Öles" die Kraft der KCl / $HgCl_2$-Kette bestimmt. Zum Vergleich seien hier die Konzentrationseffekte für die genannten „Öle" aufgeführt und zwar für KCl-Lösungen

bei einer Konzentrationsänderung im Verhältnis 0,1 zu 0,001 mol. Es ergibt sich für o-Kresol 6 Mill.-Volt, m-Kresol 25 Mill.-Volt, p-Kresol 53 Mill.-Volt; man sieht, daß gerade bei den Kresolen der Konzentrationseffekt verschieden ist und gemäß der Regel analog veränderlich, wie der $HgCl_2$-Effekt. o-Kresol an Salizylsäure gesättigt zeigt einen Konzentrationseffekt von 38 Mill.-Volt. Für andere Öle sind die Daten aus der folgenden Zusammenstellung zu entnehmen:

	Konzentr.-Effekt	$HgCl_2$ / KCl-Effekt
Apfelschale	+ 84 Mill.-Volt	+ 62 Mill.-Volt
Benzophenon	+ 61 „	+ 30 „
Benzaldehyd	+ 68 „	+ 100 „
Guaiakol	+ 18 „	+ 25 „
Salizylaldehyd	+ 82 „	+ 130 „
Benzylalkohol	— 15 „	— 10 „
Azetessigester	+ 6 „	+ 70 „
Zimmtaldehyd	+ 27 „	+ 150 „
Anisaldehyd	+ 60 „	+ 117 „

Die allgemeine Regel, wonach der chemische Effekt von der Natur des „Öles“ unabhängig ist, ist jedenfalls durch diese Beobachtungen umgestoßen.

Um so mehr muß die Tatsache betont werden, daß die thermodynamischen Gesetze auch in diesem Falle zur Anwendung kommen. *Nach der Theorie sollte das abnorme Verhalten des Sublimats dadurch zu erklären sein, daß dieses in saure „Öle“ relativ weniger eindringt als in schwächer saure* (verglichen mit KCl) [1]; also z. B. in das stärker saure m- oder p-Kresol sollte $HgCl_2$ *weniger* eindringen als KCl, in o-Kresol mehr als KCl. *Durch Schüttelversuche konnte dies auch nachgewiesen werden.*

Bei einem solchen Versuche wurden gleiche Portionen o-, m- und p-Kresol mit KCl-Lösungen und mit $HgCl_2$-Lösungen geschüttelt. Die Leitfähigkeit des o-Kresol betrug nach Schütteln mit der vierfachen Menge ($^1/_{10}$ mol.) KCl-Lösung 3 rezipr. Megohm, mit $^1/_{10}$ mol. $HgCl_2$-Lösung 7,3 rezipr. Megohm. $HgCl_2$ ruft also in diesem Falle eine größere Leitfähigkeit hervor, d. h. dringt stärker ein; unter völlig gleichen

[1]) Da KCl und $HgCl_2$ das Anion gemeinsam haben, ist der Sinn der Kette: + KCl / „Öl“ / $HgCl_2$ —, d. h. der negative Pol muß auf Seite des stärker eindringenden „Öles“ sein. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß $HgCl_2$ nicht normal dissoziiert ist, hieraus folgt, daß auch, wenn KCl und $HgCl_2$ gleich große Leitfähigkeit des „Öls“ hervorrufen, der negative Pol doch noch auf der Seite des $HgCl_2$ sein müßte. Dementsprechend steht auch der Befund nicht mit der Theorie im Widerspruch, daß bei m.-Kresol $HgCl_2$ die schwache Leitfähigkeit hervorruft und trotzdem der $HgCl_2$-Effekt negativ ist. Wegen der anormalen Dissoziation $HgCl_2$ und wegen der chemischen Wechselwirkung zwischen $HgCl_2$ und KCl kann man auch nicht die Mischungsmethode zum Vergleich der Teilungskoeffizienten heranziehen.

Bedingungen ergibt sich bei m-Kresol das umgekehrte Verhältnis: nach Schütteln mit KCl-Lösung 7,2 und mit $HgCl_2$-Lösung 2,3 rezipr. Megohm; bei p-Kresol ist der Unterschied im gleichen Sinne noch größer, es ergibt sich 16,6 rezipr. Megohm für KCl und 5,0 rezipr. Megohm für $HgCl_2$. Diese Zahlen stellen keine absoluten Werte von irgendwelcher Bedeutung dar, sind aber untereinander vergleichbar. Bei einem anderen Versuch wurden für Guaiakol folgende Werte gefunden, spezif. Leitf. nach Schütteln mit vierf. Volum $^1/_{10}$ mol. KCl 1,9, $^1/_{10}$ mol. $HgCl_2$ 0,7 rezipr. Megohm; also auch in diesem Falle stimmt die Beobachtung mit der Theorie überein.

4. Spezifische elektromotorische Reaktionen. Die zuletzt beschriebenen Beobachtungen haben ebenso wie die meisten früheren ein physikalisches und physiologisches Interesse: ein physikalisches, weil zwischen elektromotorischer Kraft und anderen Größen (Teilungskoeffizienten) sich theoretisch Beziehungen ableiten lassen, die durch das Experiment bestätigt werden, und ein physiologisches, weil die elektromotorischen Messungen zur Aufklärung der Konstitution des Gewebes dienen können. Verfolgen wir noch etwas die letztere Anwendung.

Elektromotorische Messungen sind besonders geeignet, die Oberflächenbeschaffenheit des Gewebes aufzuklären; wir haben die elektromotorische Konzentrationswirkung als ein derartiges Mittel kennen gelernt, die Tatsache, daß saure „Öle" sich in der Oberflächenschicht befinden, ist damit festgestellt worden. Wie könnte man diese allgemeine Angabe präzisieren? Offenbar bestände keinerlei Aussicht, wenn die Regel von der Gleichwertigkeit der Wirkung verschiedener chemischer Substanzen allgemein wäre. Da dies aber nicht der Fall ist, wie wir gesehen hatten, so erscheint es aussichtsvoll, die elektromotorischen Beobachtungen zu einer physiologisch-chemischen Untersuchungsmethode für die Oberflächenschichten auszubauen.

Es gelingt durch weitere Experimente, Beispiele zu finden, die als spezifische elektromotorische Reaktionen bezeichnet werden können, so z. B., wenn man die elektromotorische Kraft von gleichkonzentrierten KCl- und K_2SO_4-Lösungen (oder NaCl und Na_2SO_4) gegeneinander mit verschiedenen „Ölen" als Mittelleiter prüft. Folgende Substanzen zeigen eine auf der Seite des Sulfates negative Kraft: o-, m-, p-Kresol, Phenol, Guaiakol, Azetophenon, Azetessigester (bei allen diesen ist die Größe der Kraft 20 bis 30 Mill.-Volt), Anilin und Toluidin eine grössere Kraft in derselben Richtung. Alle bisher genannten Substanzen haben das gemeinsam, daß sie eine freie OH- resp. NH_2-Gruppe aufweisen. Deutlich positiv gerichtete Kräfte (auf der Seite der Sulfate: $-$ KCl / „Öl" / K_2SO_4 +) wurden dagegen festgestellt bei Zimmtaldehyd, Anisaldehyd und Benzophenon. Benzaldehyd und Salizylaldehyd ergaben ungefähr Null; Nitrobenzol mit Zusatz von Dimethylanilin oder mit Nitrobenzoesäure ergibt ebenfalls positiv gerichtete Werte, dagegen in Mischung mit Toluidin negative. Wie man

sieht, haben alle Substanzen mit positiven Werten keine OH- oder NH_2-Gruppe. Die negative Richtung der Kraft ist also offenbar eine spezifische Reaktion für die Anwesenheit gewisser Gruppen.

Es ist bisher noch kein hinreichendes Beobachtungsmaterial für diese Fragen gesammelt, aber die wenigen vorliegenden Beobachtungen zeigen die Möglichkeit, auf dieser Grundlage eine brauchbare physiologisch-chemische Untersuchungsmethode auszubauen.

5. Die Regel von der Unabhängigkeit der Ionenwirkung. Die Experimente mit „Öl"ketten haben eine weitere Gesetzmäßigkeit ergeben, nämlich die Additivität der elektromotorischen Wirkung eines Salzes aus zwei voneinander unabhängigen Wirkungen, einer kationischen und einer anionischen. Die diesbezüglichen Beobachtungen lassen sich beispielsweise mit Guaiakol anstellen; durch Differenzmessungen findet man für die Kette:

— KCl	/ Guaiakol /	KNO_3	+ 0,025 Volt
— NaCl /	„	/ $NaNO_3$	+ dasselbe
+ KNO_3	/ Guaiakol /	K_2SO_4	— 0,048 Volt
+ $NaNO_3$ /	„	/ Na_2SO_4	— 0,046 „
— K_2SO_4	/ Guaiakol /	KSCN	+ 0,081 Volt
— Na_2SO_4 /	„	/ NaSCN	+ 0,078 „

Wie man sieht, ergibt sich für Cl'/NO_3' oder NO_3'/SO_4'' oder SO_4''/SCN' stets der gleiche Wert unabhängig von der chemischen Natur des gemeinsamen Kation. Vergleicht man andererseits Salze mit gemeinsamen Anion, so ist wieder dessen Natur gleichgültig. Man findet z. B. für die Kette

— KCl / Guaiakol / NaCl +
und — KNO_3 / „ / $NaNO_3$ +

denselben Wert 0,011 Volt, ebenso für

— NaCl	/ Guaiakol /	$CaCl_2$ +	. . . . .	0,053 Volt
— $NaNO_3$ /	„	/ $CaNO_3$ +	. . . . .	0,053 „
+ $CaCl_2$	/ Guaiakol /	HCl —	. . . . .	0,051 Volt
+ $Ca(NO_3)_2$ /	„	/ HNO_3 —	. . . . .	0,051 „
+ HCl	/ Guaiakol /	Dimethylanilin-HCl —		0,094 Volt
+ HNO_3 /	„	/ Dimethylanilin-HNO_3 —		0,094 „

In diesen Beispielen hat man die Differenzen $K^{\cdot}/Na^{\cdot}$, $Na^{\cdot}/Ca^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}/H^{\cdot}$, $H^{\cdot}$ / Dimethylanilin-$H^{\cdot}$ gemessen.

Die Gesetzmäßigkeit, die sich aus diesen Beobachtungen kundgibt, könnte man als ein Analogen zu dem Kohlrauschschen Satz von der Unabhängigkeit der Ionenwanderung auffassen. Man könnte behaupten, daß es nur spezifische Ionen-

wirkungen bei diesen „Öl"ketten gibt; andererseits liegt die Vermutung nahe, daß es sich nicht so sehr um Wirkungen der elektrolytischen Dissoziation in positive und negative Ionen handelt, als vielmehr um Wirkungen der oben beschriebenen nichtelektrolytischen Dissoziation in schlechtleitende Säure und Basis, welche in nichtwäßrigen Lösungen besonders hervortritt (siehe oben). Hiernach wäre, wenn man z. B. die Differenz Na / K mißt, nur die Konzentration an undissoziierten NaOH resp. KOH in der Guaiakolphase von Bedeutung resp. die durch Einwirkung der Base auf Guaiakol entstehenden Verbindungen; es ist einleuchtend, daß es dann ohne jede Bedeutung ist, mit welcher Säure (HNO_3 oder HCl in unserem Beispiel) NaOH resp. KOH gepaart sind. Unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Untersuchungen spricht die Wahrscheinlichkeit für diese Annahme und somit liegt eine Ionenwirkung nicht eigentlich vor.

Es muß übrigens bemerkt werden, daß auch Ausnahmen von dieser Regel beobachtet worden sind.

6. Zusammenfassung. Die thermodynamisch abgeleiteten Beziehungen zwischen elektromotorischer Kraft und Teilungskoeffizienten lassen sich bei allen Beobachtungen bestätigen, dagegen haben empirische Regeln, wie die, daß verschiedene Salze gleicher Konzentration bei allen „Ölen" gleiche Wirkung hervorbringen, keine allgemeine Geltung. Viele Beobachtungen zeigen ein entgegengesetztes Verhalten, soweit die Regel Geltung hat, gilt sie nur qualitativ, indem bei sauren „Ölen" die spezifischen Wirkungen der Kationen, bei basischen die der Anionen besonders zutage treten; dies ist auf Grund der thermodynamischen Theorie zu erwarten.

Durch weitere Beobachtungen ergibt sich, daß die elektromotorische Wirkung von Salzen sich aus eigentümlichen Wirkungen der Basis und der Säure zusammensetzt.

Achter Abschnitt.

Das elektromotorische Verhalten künstlicher Niederschlags-membranen[1]).

1. Die elektromotorischen Kräfte in Geweben kommen durch Membrane zustande, d. h. durch Schichten wasserunmischbarer Substanzen zwischen wäßrigen Lösungen. Die Membranen entstehen aus den wäßrigen Lösungen durch Niederschlagsbildung. Zur Aufklärung ihres elektromotorischen Verhaltens haben wir Messungen mit Ketten aus „öligen" Leitern zum Vergleich herangezogen. Indes müssen zwischen massiven „Öl"schichten, die als solche eingefügt werden, und dünnen Membranen, die erst aus den Lösungen entstehen, auch gewisse Unterschiede bestehen.

Nun kann man bekanntlich Niederschlagsmembranen künstlich nachahmen; es ist also von Interesse, nachzuprüfen, ob diese auch elektromotorische Kräfte hervorrufen können und unter welchen Bedingungen.

2. Frühere Untersuchungen über Ketten mit Niederschlagsmembranen. Die Tatsache, daß Niederschlagsmembranen Strombildung hervorrufen können, ist nicht neu, doch ist über die Bedingungen, die hierfür wichtig sind, wenig bekannt. Schon Du Bois-Reymond erwähnt bei der Beschreibung seiner Versuche über künstliche Nachahmung elektrophysiologischer Ströme, daß eine Niederschlagsschicht von Schwefelleber in einer wäßrigen Kette besonders hohe Ströme hervorrufen kann. Er verkannte die Bedeutung dieser Beobachtung indes vollständig, indem er ihr jede physiologische Bedeutung absprach, weil die chemische Zusammensetzung der Schwefelleber mit Gewebebestandteilen nichts gemeinsam hat. Daß, ganz abgesehen von der chemischen Natur, die physikalische Eigenschaft der Wasserunmischbarkeit für die Strombildung wichtig sein könne, lag den Anschauungen der damaligen Physiologie gänzlich fern.

Ostwald begründete seine Anschauungen über die elektrophysiologische Bedeutung von Membranen durch einige Experimente mit

---

[1]) Vgl. die Abhandlung des Verfassers im Journal of Physical Chemistry, 17, 344 (1913).

Cu_2FeCy_6-Niederschlagsmembranen; er beobachtete indes nicht die primäre, stromerzeugende Kraft von Ketten mit Membranen, sondern nur die sekundäre Kraft, die Polarisation, welche nach Durchleiten eines Stromes entsteht. Über die chemischen und physikalischen Bedingungen der Strombildung kann hieraus kaum etwas entnommen werden.

Versuche mit Membranen findet man zuerst bei Brünings[1]. Er baute Ketten mit Niederschlagsmembranen von Kupferferrozyanid zusammen und maß deren elektromotorische Kraft. Bei diesen Versuchen wurden die $CuSO_4$ und die $K_4Fe(Cy)_6$-Lösung durch eine Tonzelle getrennt gehalten; in der Tonzelle bildete sich also die Niederschlagsmembran. Ganz, wie wir es mit veränderter Anordnung bestätigen werden, wurde für die so zusammengestellte Kette:

$$- K_4Fe(CN)_6\text{-Lösung} / \text{Membran} / CuSO_4\text{-Lösung} +$$

eine Kraft von etwa 0,1 Volt gemessen.

Brünings wiederholte nun den Versuch mit verschieden konzentrierten Lösungen, jedoch in der Weise, daß jeweils die Konzentration beider Lösungen ($CuSO_4$ und $K_4Fe(CN)_6$) in gleicher Weise geändert wurde. Die beiden Lösungen waren also gleich konzentriert, osmotische Kräfte damit ausgeschaltet.

Es wurde so gemessen:

Konzentration jeder der beiden Lösungen	Elektromotorische Kraft
0,5 molek.	0,105 Volt
0,05 „	0,103 „
0,005 „	0,099 „

Diese Werte sind innerhalb der Fehlergrenzen der Messung identisch; es ergibt sich also hieraus, daß innerhalb weiter Grenzen die Kraft von der Konzentration unabhängig ist. Unter den vorliegenden Bedingungen stimmt dies auch mit unserem Befund überein (siehe unten).

3. Beschreibung der Versuchsanordnung für die Niederschlagsmembranketten. Wie die folgenden Beobachtungen zeigen werden, können mit einer künstlichen Niederschlagsmembran die charakteristischen elektromotorischen Eigenschaften des Gewebes nachgeahmt werden, doch müssen bestimmte Bedingungen eingehalten werden, deren Auffindung dem Verfasser gelungen ist.

Durch die berühmten Untersuchungen von Traube weiß man, daß mit einer Niederschlagsmembran von Kupferferrozyanid die osmotischen Eigenschaften der Gewebe nachgeahmt werden können, obgleich die Gewebemembranen chemisch gänzlich verschieden von diesen künstlichen

[1] Brünings, Pflüg. Archiv, 117, 409 (1907).

sind; diese Ähnlichkeit der osmotischen Eigenschaften weist auf eine gewisse physikalische Ähnlichkeit hin. Es ist bemerkenswert, daß gerade diese künstliche Membran die elektromotorischen Kräfte der Gewebe nachzuahmen gestattet.

Die Messungen der elektromotorischen Kraft von Niederschlagsmembranen wurden folgendermaßen ausgeführt: Eine Glasröhre, etwa 10 cm lang, 2 cm breit, beiderseits offen, wurde mit einer lauwarmen flüssigen Lösung von $^1/_{40}$ molek. K_4FeCy_6, welcher $10\,^0/_0$ Gelatine zugesetzt war, gefüllt. Die Lösung ließ man in der Röhre abkühlen und erstarren; dann wurde die Röhre mit der gelatinierten Lösung mit einer offenen Seite in ein Becherglas mit $^1/_{20}$ molek. $CuSO_4$-Lösung getaucht. Sofort bildete sich auf der Gelatineschicht eine Niederschlags-

Fig. 10.

Kette mit einer K_4FeCy_6-Niederschlagsmembran.

membran, anfangs kaum sichtbar, sich bald indes zu beträchtlicher Stärke verdickend. Das andere offene Ende der Röhre ragte aus dem Becherglas hervor; es wurde hier hinein eine etwa $^1/_{10}$ molek. KCl-Lösung geschüttet. Dann wurden zwei Kalomelelektroden angeschlossen; die Spitze der einen tauchte in die $^1/_{10}$ molek. KCl-Lösung über der Gelatineschicht, die Spitze der anderen in die $CuSO_4$-Lösung im Becherglas. Beide Elektroden wurden mit einem Meßinstrument, einem Binantenelektrometer, verbunden (siehe Fig. 10).

Es wurde eine elektromotorische Kraft von 0,115 Volt gemessen, und zwar in der Richtung, daß die $CuSO_4$-Lösung auf der positiven Seite war. Dieser Wert blieb etwa 10 Minuten konstant. Ein anderer Versuch derselben Art ergab 0,108 Volt und dies wurde noch mehrere Male wiederholt, wobei Werte zwischen 0,103 und 0,120 Volt beobachtet wurden.

4. Erörterung verschiedener Erklärungsversuche. Der Sitz dieser nicht unerheblichen elektromotorischen Kraft muß an oder in der

Membran sein. Durch ein Diffusionspotential zwischen der Elektrode und der $CuSO_4$-Lösung kann eine so hohe Kraft keinesfalls zustande kommen, ganz besonders, da in keiner der Lösungen freie Säure vorhanden ist.

Prüfen wir, ob diese Membrankette sich ebenso wie Ketten mit „Öl" oder festem Salzmittelleiter durch elektromotorische Phasengrenzkräfte erklären läßt! Vielleicht läßt sich auch diese elektromotorische Kraft mit einer Silbersalzkonzentrationskette mit festem AgCl als Mittelleiter vergleichen. Die Vermutung liegt nahe, daß die Cu_2FeCy_6-Membran gleiche elektromotorische Eigenschaften, wie festes unlösliches Cu-Salz, in der Strombahn aufweist. Die Cu_2FeCy_6-Kette wäre dann also als eine $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentrationskette zu deuten, indem die K_4FeCy_6-Lösung (in der Gelatineschicht) als eine höchst verdünnte $Cu^{\cdot\cdot}$-Lösung angesehen wird; genau so kann man bekanntlich eine NaCl-Lösung als eine höchst verdünnte $Ag^{\cdot}$-Lösung ansehen. Zu vergleichen wären also die beiden Systeme:

+ $CuSO_4$-Lösung / Cu_2FeCy_6 (Niederschlag) / K_4FeCy_6-Lösung —
— $AgNO_3$-Lösung / AgCl (festes Salz) / NaCl-Lösung. +

Dieser Vergleich trifft indes keineswegs zu, denn die elektromotorische Kraft der Membrankette liegt in entgegengesetzter Richtung, wie nach dem Vergleich mit der AgCl-Kette zu erwarten wäre; die $CuSO_4$-Lösung ist nicht wie die $AgNO_3$-Lösung auf der negativen, sondern auf der positiven Seite. Offenbar besitzt also eine Niederschlagsmembran gänzlich andere Eigenschaften wie ein festes elektrolytisch leitendes Salz.

Wie ist die beobachtete Kraft der Membrankette zu erklären? Diese Frage läßt sich experimentell beantworten, indem die $CuSO_4$-Lösung im Becherglas durch verschiedene andere Lösungen ersetzt und jeweils die Kraft der Kette gemessen wird.

Zunächst untersuchen wir den Einfluß von Konzentrationsänderungen auf die Kette. Die $^1/_{20}$ molek. $CuSO_4$-Lösung wird durch verdünnte $CuSO_4$-Lösungen ersetzt. Dann beobachtet man unregelmässige Veränderungen der Membran infolge des höheren osmotischen Druckes der gelatinierten Lösung in der Röhre. Diese Veränderungen sind auch äußerlich zu erkennen; es wachsen Streifen aus der Membran heraus nach abwärts. Notwendigerweise wird durch diese osmotischen Wachstumserscheinungen die Zusammensetzung der Lösungen zu beiden Seiten der Membran in einer experimentell nicht zu kontrollierenden Weise verändert.

Um diese störenden osmotischen Vorgänge auszuschalten, wurde bei weiteren Versuchen die $^1/_{20}$ molek. $CuSO_4$-Lösung nicht mit reinem Wasser verdünnt, sondern mit $^1/_{10}$ molek. Traubenzuckerlösung in

wechselndem Verhältnis vermischt. Eine $^1/_{10}$ molek. Traubenzuckerlösung und eine $^1/_{20}$ molek. $CuSO_4$-Lösung haben annähernd gleichen osmotischen Druck und ihre Mischungen ebenfalls. Deshalb ist nunmehr der osmotische Druck im Becherglas konstant, und der Einfluß der Konzentration des Cu-Salzes kann für sich beobachtet werden. Es zeigte sich, daß die Kraft mit abnehmendem Cu-Salzgehalt sank. Die Abnahme war indes unregelmäßig, zeitlich veränderlich und nicht reproduzierbar.

Die folgenden Beobachtungen geben ein Beispiel für diese unregelmäßigen Veränderungen der elektromotorischen Kraft.

Eine Kette nach obiger Beschreibung aufgebaut mit $^1/_{20}$ molek. $CuSO_4$-Lösung hatte 0,115 Volt (konstant). Die $CuSO_4$-Lösung wurde darauf durch $\frac{m}{10}$ Traubenzucker ersetzt, worauf die Kraft auf 0,077 Volt sank und nach weiteren 3 Minuten auf 0,074 Volt, obgleich nun wieder wachsende $CuSO_4$-Mengen bis zu $^1/_{100}$ molek. (bei konstantem osmotischem Druck) der Lösung zugefügt wurden; die $^1/_{100}$ molek. $CuSO_4$-Lösung blieb längere Zeit im Becherglas mit der Membran in Berührung und währenddessen stieg die elektromotorische Kraft von 0,044 auf 0,102 Volt innerhalb einer halben Stunde; dann wurde die $CuSO_4$-Konzentration weiter erhöht auf $^1/_{20}$ molek., aber nun blieb die Kraft konstant; stieg indes weiter auf 0,114 Volt, als die $CuSO_4$ wieder bis $^1/_{100}$ molek. verdünnt wurde.

Die beobachteten Veränderungen können keineswegs als ein reversibler Konzentrationseffekt angesprochen werden, wie z. B. bei den Salizylaldehydketten. Der Konzentrationseinfluß ist wahrscheinlich auf irreversible Veränderungen der Membranzusammensetzung zurückzuführen, indem durch Verdünnung der $CuSO_4$-Lösung eine Substanz aus der Membran entfernt wird. Vielleicht tritt dadurch auch eine teilweise mechanische Zersetzung der Membran ein.

5. Die Kupferferrozyanidmembran verhält sich wie eine für $K^{\cdot}$-Ionen reversible Elektrode! Um eine Membran von gleichmäßiger Zusammensetzung und unveränderlichen Eigenschaften darzustellen, ist es offenbar erforderlich, daß nicht nur der osmotische Druck der Lösung im Becherglas konstant gehalten wird, sondern auch der $CuSO_4$-Gehalt. Es zeigte sich, daß die elektromotorische Kraft bei Aufrechterhaltung dieser Bedingungen regelmäßige und umkehrbare Veränderungen durchmachte, wenn der Lösung im Becherglas Alkalisalz zugefügt wurde. Die Richtung der Veränderung ist die gleiche, wie sie bei Salizylaldehyd oder Pflanzenmembran schon beobachtet wurde; durch Zusatz von Alkalisalz wird also die Kraft kleiner, d. h. die Lösung im Becherglas negativer.

Folgende Messungen mögen als Beispiel dienen. Im Becherglas befand sich zunächst eine Lösung von $^1/_{40}$ molek. $CuSO_4$ + $^1/_{20}$ molek.

Traubenzucker ohne Zusatz von Alkalisalz; hiermit wurde eine elektromotorische Kraft von 0,122 bis 0,123 Volt gemessen und 17 Minuten lang als unveränderlich beobachtet. Dann wurde statt dem vorigen eine Lösung von $^1/_{40}$ molek. $CuSO_4$ + $^1/_{40}$ molek. KCl angebracht, sofort sank die Kraft auf 0,020 bis 0,019 Volt (10 Minuten konstant). Durch Zusatz von isoosmotischer Zuckerlösung wurde nun die KCl-Konzentration auf das fünffache verdünnt; sofort stieg die Kraft auf 0,060 bis 0,062 Volt (3 Minuten konstant). Dann wurde nochmals fünffach verdünnt (auf $\frac{m}{1000}$ KCl), worauf die elektromotorische Kraft weiter bis auf 0,099 bis 0,097 Volt stieg (8 Minuten konstant)[1].

Bei Wiedererhöhen der KCl-Konzentration zeigte sich die Umkehrbarkeit dieser Werte:

KCl-Konzentration wieder erhöht auf $^1/_{200}$ molek.: 0,062 Volt (3 Min. konst.)
weiter erhöht auf $^1/_{40}$ molek.: 0,019 bis 0,020 Volt.

Dann wieder Lösung ohne KCl: 0,126 Volt.

Die vollkommene Konstanz und Reproduzierbarkeit der elektromotorischen Werte für jede einzelne KCl-Konzentration ist aus diesen Messungen deutlich zu erkennen. Die geringen Schwankungen liegen durchaus innerhalb der Störungsgrenzen durch zufällige Nebenerscheinungen. Die Mittelwerte sind folgende:

$^1/_{40}$ molek. $CuSO_4$ + $^1/_{40}$ molek. KCl	0,020 Volt
$^1/_{40}$ „ „ + $^1/_{200}$ „ „	0,061 „
$^1/_{40}$ „ „ + $^1/_{1000}$ „ „	0,098 „

Bei fünffacher Verdünnung der KCl-Konzentration verändert sich also die elektromotorische Kraft:

um 0,041 Volt beim Übergang von $^1/_{40}$ auf $^1/_{200}$ molek.
„ 0,037 „ „ „ „ $^1/_{200}$ „ $^1/_{1000}$ „

Die Größe der Änderung entspricht fast ganz derjenigen, die sich aus der Nernstschen Formel berechnet, nämlich für fünffache Verdünnung $\left(\frac{c_1}{c_2} = 5\right)$ $0{,}058 \lg 5 = 0{,}040$ Volt. Die beobachteten Werte 0,041 und 0,037 Volt sind hiermit in befriedigender Übereinstimmung.

Es ist somit erwiesen, daß die Kupferferrozyanidmembran sich wie eine in bezug auf K˙-Ionen reversible

[1]) Es sei noch bemerkt, daß diese Differenzwerte durch Änderung der Potentialdifferenz zwischen der KCl-Lösung der Elektrode und der $CuSO_4$-Lösung sicherlich nicht beeinflußt werden. (Vgl. Nernstsche Theorie sowie Wanderungsgeschwindigkeit der K·- und Cl·-Ionen.)

Elektrode verhält. Wie verschieden ist dieses Ergebnis von dem, was der Vermutung nach naheliegt und früher angenommen wurde!

6. Erklärung der elektromotorischen Kraft der Membranketten mit gelatinierter K_4FeCy_6-Lösung. Das Zustandekommen der elektromotorischen Kraft der Kette:

— K_4FeCy_6-Lösung gelat. / Membran / $CuSO_4$-Lösung +

läßt sich nunmehr erklären. Es ist auf die Wirkung der $K^\cdot$-Ionen, die in der gelatinierten Lösung enthalten sind und auf die Membran einwirken, zurückzuführen. Es liegt also eine $K^\cdot$-Ionenkonzentrationskette vor:

— $K^\cdot$ hohe Konzentr. in der K_4FeCy_6-Lösung / Membran / $K^\cdot$ niedere Konzentr. in der $CuSO_4$-Lösung +

Hiermit ist die Richtung der beobachteten Kraft erklärt [1]) und auch deren Größenordnung, welche übrigens nicht genau feststeht. Auch die $CuSO_4$-Lösung muß $K^\cdot$-Salz enthalten, weil durch die chemische Reaktion, welche die Membran erzeugt, $K^\cdot$-Salze frei werden:

$$2\,CuSO_4 + K_4FeCy_6 = 2\,K_2SO_4 + Cu_2FeCy_6.$$

Das gebildete K_2SO_4 ist, wie man annehmen kann, auf beiden Seiten der Membran vorhanden; in der K_4FeCy_6-Lösung, welche ohnehin $K^\cdot$-Ionen enthält, spielt es weiter keine Rolle. Auf der Seite der $CuSO_4$-Lösung im Becherglas wird es durch Diffusion in das große Volumen der $K^\cdot$-salzfreien Lösung schnell verdünnt. Dadurch kommt es, daß die $K^\cdot$-Konzentration an der Grenze der Membran und der Lösung nicht gut definiert ist; aus diesem Grunde ist auch die elektromotorische Kraft der Kette nicht konstant, ganz besonders, wenn die Lösung bewegt wird.

Wird die Lösung im Becherglas umgerührt oder gelinde geschüttelt, so beobachtet man einen deutlichen, aber nicht konstanten Anstieg der Kraft. Beispielsweise zeigte eine Kette (mit $^1/_{40}$ molek. $CuSO_4$ + Traubenzucker ohne Alkalisalz) eine Kraft von 0,110 Volt, welche nach 10 Minuten auf 0,116 Volt stieg; als dann das Becherglas bewegt wurde, stieg die Kraft weiter auf 0,139 Volt. Als mit der Bewegung aufgehört wurde, sank die Kraft wieder auf 0,120 Volt (in 20 Minuten). Offenbar wird durch das Bewegen, d. h. durch das Beschleunigen der Konvektion, die $K^\cdot$-Konzentration in der Grenzschicht von Lösung und Membran kleiner; dadurch

[1]) Vgl. mit einer Salizylaldehydkette.

wird also der Konzentrationsunterschied größer, welcher nach der Theorie für die Größe der Kraft maßgebend ist.

Die Wiederabnahme der Kraft nach Einstellen der Bewegung beruht offenbar auf der Bildung K_2SO_4 infolge des Wachstums der Membran. Dieses Wachsen geht ununterbrochen weiter. Nachdem K_4FeCy_6 und $CuSO_4$ zusammengebracht sind, ist den ersten Tag lang das Membranhäutchen nur wenig sichtbar. Nach 2 bis 3 Tagen hat die Membran eine Stärke von mehreren Millimetern erreicht. Auch dann noch geht das Wachstum ununterbrochen weiter.

Nach Versuchen von Walden soll die Kupferferrozyanidmembran für $CuSO_4$ und K_4FeCy_6 undurchlässig sein; offenbar ist aber doch eine gewisse Durchlässigkeit vorhanden, sonst wäre das ständige Weiterwachsen der Membran nicht möglich. Die Membran würde $CuSO_4$ und K_4FeCy_6 voneinander absperren und eine weitere Umsetzung wäre ausgeschlossen. —

Ein anderer Beweis für die Richtigkeit unserer Erklärung für die Membrankette wird folgendermaßen erbracht: Wir bauen die Kette in umgekehrter Folge auf, nämlich indem wir die $CuSO_4$-Lösung gelatinieren und in die Röhre füllen, die K_4FeCy_6-Lösung dagegen in das Becherglas füllen. Es wird dann überhaupt keine elektromotorische Kraft erzeugt. Diese Beobachtung erscheint befremdend; durch eine unbekannte Wirkung der Gelatine kann man sie nicht erklären, denn ein geringer Gelatinezusatz zu der $CuSO_4$-Lösung in der Kette hat keinen Einfluß auf die Kraft. Wahrscheinlich ist die richtige Erklärung die, daß infolge der Gelatinierung alle Konvektionsbewegungen unterbunden werden. Deshalb wird also in der $CuSO_4$-Lösung an der Grenzschicht die $K^{\cdot}$-Konzentration hochgehalten, das K_2SO_4, welches durch Wachsen der Membran entsteht, kann nicht fortgespült werden; es kommt keine nennenswerte Konzentrationsdifferenz zu beiden Seiten der Membran zustande und deshalb auch keine elektromotorische Kraft.

Die beiden zuletzt beschriebenen Versuche zeigen deutlich den Einfluß von Flüssigkeitsbewegungen auf die Kraft der Membrankette; auch in lebenden Geweben rufen Bewegungen häufig Ströme hervor; vielleicht läßt sich durch diese Methode auch eine Erklärung für die Aktionsströme finden.

7. Reversibilität der Membranen für mehrere Kationen. Nicht nur KCl, sondern auch andere Alkalisalze erzeugen bei einer Niederschlagsmembran einen Konzentrationseffekt, ganz wie bei Salizylaldehyd und Gewebesubstanz. Die Kraft der Ketten mit gelatinierter K_4FeCy_6-Lösung wird durch Zusatz von NaCl, Na_2SO_4, NH_4Cl und anderen Salzen zu der $CuSO_4$-Lösung fast ebenso herabgesetzt wie durch KCl-Zusatz. Folgende Beispiele bestätigen dies:

Eine Membrankette (mit gelatinierter K_4FeCy_6-Lösung mit $^1/_{40}$ molek. $CuSO_4$ + $^1/_{20}$ molek. Traubenzucker im Becherglas) zeigte eine Kraft von 0,125 Volt; mit $^1/_{40}$ molek. $CuSO_4$ + $^1/_{40}$ molek. NaCl 0,031

bis 0,032 Volt. Dann mit $^1/_{40}$ molek. $CuSO_4$ + $^1/_{400}$ molek. NaCl 0,079 bis 0,080 Volt; dann wieder mit $^1/_{40}$ molek. $CuSO_4$ + $^1/_{40}$ molek. NaCl 0,0285 Volt; jeder dieser Werte wurde einige Minuten lang als konstant beobachtet; auch die Reversibilität ist befriedigend, wie die Beobachtung zeigt. Der Konzentrationseffekt beträgt für $^1/_{40}$ gegen $^1/_{400}$ molek. NaCl 0,051 Volt.

Auch HCl und NH_4Cl zeigen einen Konzentrationseffekt in derselben Richtung wie NaCl und KCl.

Es wurde bei derselben Kette $^1/_{40}$ molek. $CuSO_4$ + $^1/_{40}$ molek. HCl-Lösung in das Becherglas gefüllt: die Kraft sank zunächst auf — 0,035 Volt, blieb indes nicht konstant bei diesem Werte, sondern stieg auf — 0,004 Volt, dieser Wert blieb mehrere Minuten konstant. Es wurden dann die folgenden stufenweise verdünnten Lösungen an die Membran gebracht:

$^1/_{40}$ molek. $CuSO_4$ + $^1/_{400}$ molek. HCl, beobachtete Kraft 0,041 bis 0,042 Volt,
$^1/_{40}$ „ „ + $^1/_{4000}$ „ „ „ „ 0,079 bis 0,080 Volt,

dann wieder

$^1/_{40}$ molek. $CuSO_4$ + $^1/_{400}$ molek. HCl, beobachtete Kraft 0,042 bis 0,043 Volt,
$^1/_{40}$ „ „ + $^1/_{40}$ „ „ „ „ 0,002 bis 0,003 Volt.

Die Werte sind, wie man sieht, reversibel. Der Konzentrationseffekt beträgt:

$^1/_{40}$ gegen $^1/_{400}$ molek. 0,045 Volt im Durchschnitt
$^1/_{400}$ „ $^1/_{4000}$ „ 0,037 „ „ „

Über den Konzentrationseffekt mit NH_4Cl-Lösungen geben folgende Messungen Aufschluß. Die benutzte Membrankette mit gelatinierter K_4FeCy_6-Lösung zeigte mit

$^1/_{40}$ molek. $CuSO_4$ + $^1/_{20}$ molek. Traubenzucker eine Kraft von 0,105 Volt,
$^1/_{40}$ „ „ + $^1/_{40}$ „ NH_4Cl „ „ „ 0,021 bis 0,024 Volt,
$^1/_{40}$ „ „ + $^1/_{400}$ „ „ „ „ „ 0,073 bis 0,074 Volt,
dann wieder $^1/_{40}$ molek. $CuSO_4$ + $^1/_{40}$ molek. NH_4Cl eine Kraft von 0,021 bis 0,023 Volt.

Der Konzentrationseffekt für diese zehnfache Verdünnung beträgt also 0,053 Volt.

Nach der Nernstschen Formel $\left(0{,}058 \lg \frac{c_1}{c_2}\right)$ berechnet sich für zehnfache Verdünnung ein Konzentrationseffekt von 0,058 Volt, die beobachteten Werte sind durchweg geringer, doch ist es bei den Salizylaldehydketten ebenfalls so.

Für die theoretische Erklärung des Konzentrationseffekts der Membranketten gilt das gleiche wie für die Salizylaldehydketten. Zwar ist man in diesem Falle nicht in der Lage, durch Leitfähigkeitsmessungen die Verteilung der Salze zwischen Membran und Lösung nachzuprüfen. Welche Gründe könnten indes dafür angeführt werden, daß die elektromotorische Wirkung der Membran auf ganz andere Ursachen zurückzuführen ist als die von Salizylaldehyd, da doch alle Eigenschaften durchaus ähnlich sind? Warum sollte die Reversibilität gegen verschiedene Ionen nicht auch bei der Niederschlagsmembran durch die Phasengrenztheorie erklärt werden können?

Man geht also wohl nicht fehl, wenn man gemäß den Vorstellungen, die sich aus der Phasengrenztheorie ergeben haben, den elektromotorischen Membrankonzentrationseffekt dadurch erklärt, daß Alkalisalz in chemischer Bindung in der Membran enthalten ist. Die Substanz der Membran ist nicht chemisch reines Cu_2FeCy_6, sondern enthält noch Alkalisalz gebunden, möglicherweise eine komplexe Kupferalkaliverbindung. Diese Folgerung deckt sich mit der in der analytischen Chemie bekannten Tatsache, daß der Kupferferrozyanidniederschlag stets Alkalisalz mit enthält. (Andere amorphe Niederschläge nehmen bekanntlich auch lösliche Salze mit auf.) Man erklärt dies bisweilen durch mechanische Einflüsse oder durch Adsorption, ohne bestimmte Beweise hierfür zu haben. Es können ebensowohl chemische Einflüsse dabei im Spiele sein.

8. Elektromotorische Wirkung gleichkonzentrierter Lösungen verschiedener Salze auf die Membran. Nicht nur durch Konzentrationsänderungen desselben Salzes ändert sich die elektromotorische Teilkraft an der Membran, sondern, wie bei „Ölen", auch durch Wechseln des Salzes bei gleichbleibender Konzentration. Dieselbe Reihenfolge der Salze, wie sie bei „Ölen" empirisch festgestellt war, wird auch hier wieder beobachtet. So wie beispielsweise eine KCl-Lösung gegen eine NaCl-Lösung bei gleicher Konzentration ein negatives Potential aufweist, unabhängig von der Art des verwendeten „Öles", so wird auch bei der Membran derselbe Effekt beobachtet. Die elektromotorische Kraft einer Kette:

$$+\ {}^1/_{40} \text{ molek. NaCl-Lösung / Membran / } {}^1/_{40} \text{ molek. KCl-Lösung } -$$

ergibt sich als Differenz der oben mitgeteilten Messungen zu etwa 0,01 Volt; die KCl-Lösung ist negativ.

Wie bei den meisten „Öl"ketten, so ist auch bei der Membran HCl gegen NaCl-Lösung stark negativ; die Kette:

$$+\ {}^1/_{40} \text{ molek. NaCl / Membran / } {}^1/_{40} \text{ molek. HCl } -$$

hat 0,033 Volt.

Sehr stark positiv dagegen sind $CaCl_2$- und $MgCl_2$-Lösungen, verglichen mit NaCl-Lösung. Dieser Effekt in positiver Richtung ist so erheblich, daß eine genaue Feststellung nicht möglich ist. Bei der Kette:

$$-\ K_4FeCy_6 \text{ gelat. / Membran / } CuSO_4\text{-Lösung } +$$

hat nämlich ein Zusatz von $MgCl_2$ oder $CaCl_2$ zur $CuSO_4$-Lösung überhaupt keine wahrnehmbare Wirkung auf die Kraft. Das Potential einer isotonischen $MgCl_2$-Lösung (${}^1/_{40}$ molek.) ist also noch stärker positiv als selbst dasjenige der Spuren von Alkalisalz, welche aus der Membran austreten.

Als Beispiel hierfür folgende Messungen: Eine Membrankette (mit gelat. K_4FeCy_6-Lösung) ergab mit einer Lösung von:

$^1/_{40}$ molek. $CuSO_4$ + $^1/_{20}$ molek. Traubenzucker	im Becherglas	0,109 Volt
$^1/_{40}$ „ „ + $^1/_{40}$ „ $MgCl_2$	„ „	0,119 bis 0,122 Volt
$^1/_{40}$ „ „ + $^1/_{400}$ „ $MgCl_2$	„ „	0,126 bis 0,128 „

Dieser Anstieg war indes nur durch zufällige Flüssigkeitsbewegung hervorgerufen, weil er nicht umkehrbar ist. Als nämlich wieder die Lösung mit Traubenzucker wie zu Beginn des Versuchs angebracht wurde, stellte sich nicht wieder die anfängliche Kraft ein, sondern sie blieb auf 0,126 Volt. $CaCl_2$ wirkt ebenso auf die Membran. Es wurde beobachtet mit

$^1/_{40}$ molek. $CuSO_4$ + $^1/_{20}$ molek. Traubenzucker	0,123 Volt
$^1/_{40}$ „ „ + $^1/_{40}$ „ $CaCl_2$	0,130 „

Man kann hiernach nur feststellen, daß die Erdalkalichloride ein sehr hohes positives Potential gegen NaCl haben; es muß mindestens 0,09 bis 0,10 betragen, da um diesen Betrag die Kraft der Kette durch Anbringen von $^1/_{40}$ molek. NaCl sinkt. Möglicherweise ist es noch größer.

Die bisher beschriebenen Versuche mit verschiedenen Chloriden haben über den spezifischen elektromotorischen Einfluß des Kations Aufschluß gegeben. Um den spezifischen Einfluß des Anions kennen zu lernen, wurden NaCl und Na_2SO_4 äquivalenter Konzentration, d. h. also gleichen Na-Gehalts, verglichen. Dabei zeigte sich, daß beide dieselbe elektromotorische Kraft ergeben. Eine Membrankette mit gelat. K_4FeCy_6-Lösung zeigte mit

$^1/_{40}$ molek. $CuSO_4$ + $^1/_{40}$ molek. NaCl	0,030 bis 0,032 Volt
$^1/_{40}$ „ „ + $^1/_{80}$ „ Na_2SO_4	0,028 bis 0,035 „

also im Durchschnitt denselben Wert. Das Anion zeigt also überhaupt keinen besonderen Einfluß auf die Kraft; es kommt nur auf die $Na^{\cdot}$-Ionenkonzentration an.

Diese Beobachtung ist nicht überraschend, denn einen deutlichen Einfluß des Anions auf die elektromotorische Kraft beobachtet man, wie wir gesehen haben, nur bei basischen und nichtsauren „Ölen“, jedoch ist derselbe sehr gering bei Salizylaldehyd z. B. und anderen ähnlichen „Ölen“ (siehe S. 101). Die Cu_2FeCy_6-Membran zeigt einen starken Konzentrationseffekt in derselben Richtung wie Salizylaldehyd; es ist also auch zu erwarten, daß nur die Kationen die Potentialdifferenz bestimmen und daß die Anionen ohne Wirkung sind.

9. Zusammenfassung. 1. Eine Niederschlagsmembran aus Ferrozyankupfer verhält sich elektromotorisch wie eine reversible Elektrode in bezug auf K, Na oder andere einwertige Kationen. Um diese Eigenschaften der Membran beobachten zu können, müssen Versuchsbedingungen geschaffen werden, die einer mechanischen oder chemischen Erhaltung der Niederschlagsmembran günstig sind, hierzu gehört erstens das Ausschalten osmotischer Einwirkungen (der osmotische Druck der Lösungen zu beiden Seiten muß gleich sein) und zweitens ein be-

ständiger gleichmäßiger Nachschub derjenigen Stoffe, aus denen sich die Membran bildet, denn sie ist nachweislich einem ununterbrochenen Wachstumsvorgang unterworfen. Es müssen also die Kupfersulfat- und die Ferrozyankaliumlösungen zu beiden Seiten der Membran unverändert dieselbe Konzentration haben, nur die Konzentration des KCl, NaCl oder ähnliches wird variiert.

Das elektromotorische Verhalten der Niederschlagsmembran ist bezüglich dieses Konzentrationseffekts und auch sonst in allen Einzelheiten dem eines säurehaltigen „Öls" (Salizylaldehyd) ähnlich und somit höchst wahrscheinlich auch durch Phasengrenzkräfte zu erklären.

2. Die elektromotorische Kraft des Systems:

K_4FeCy_6-Lösung / Niederschlagsmembran / $CuSO_4$-Lösung

ist auf eine Konzentrationskette in bezug auf $K^{\cdot}$-Ionen zurückzuführen. Die K_4FeCy_6-Lösung enthält viele $K^{\cdot}$-Ionen, die $CuSO_4$-Lösung dagegen wenige, nämlich nur diejenigen, welche durch Diffusion der K-Salze hineingebracht werden.

3. Das Studium derartiger Ketten mit künstlichen Niederschlagsmembranen ist auch für die Physiologie von Interesse. Es zeigt, in welcher Weise Beziehungen zwischen Wachstumserscheinungen und elektromotorischer Kraft zustande kommen können. Ferner versteht man auf Grund dieser Versuche, in welcher Weise Flüssigkeitsbewegungen die elektromotorischen Kräfte an Membranen beeinflussen können; hiermit ist vielleicht ein Beitrag zur Erklärung der Aktionsströme geliefert.

Neunter Abschnitt.

Ueber Ketten mit asymmetrischer „Oel“phase und zwei identischen wässrigen Lösungen.

1. Bei den meisten bisher beschriebenen Experimenten enthielten die „Öl“ketten eine a priori symmetrische „Öl“phase; es wurden zwei wäßrige Lösungen, die entweder durch ihre Konzentration oder durch ihre chemische Zusammensetzung voneinander verschieden waren, durch eine dazwischen geschaltete „Öl“phase getrennt; ebenso war die Anordnung bei den beschriebenen Membranketten. Offenbar gibt es aber noch eine andere Art von „Öl“ketten, nämlich solche, bei denen zwei verschiedene „Öle“ aneinander grenzen, während die beiden wäßrigen Lösungen identisch sind; also:

Wäßrige Lösung / „Öl“ I / „Öl“ II / wäßrige Lösung.

Auch bei den bisher beschriebenen Untersuchungen boten sich Beispiele für Ketten mit inhomogener „Öl“phase, insofern die a priori homogene „Öl“phase nachgewiesenermaßen so verändert wird, daß tatsächlich eine inhomogene „Öl“phase vorliegt. Ferner wurde schon die Cremersche Nitrobenzolkette erwähnt:

NaCl-Lösung / Nitrobenzol mit .. ohne Pikrinsäure / NaCl-Lösung,

welche ein typischer Repräsentant der Ketten mit zwei „Öl“schichten ist.

Für die Aufklärung der physiologischen Stromerzeugung darf die Untersuchung solcher Ketten nicht beiseite gelassen werden, denn warum sollten in den lebenden Geweben nur Kombinationen mit homogener „Öl“schicht oder Membran vorkommen? Wie der Verfasser gefunden hat, sind gerade Ketten mit inhomogener Ölphase für das Zustandekommen des Verletzungsstromes von Bedeutung (siehe unten S. 134).

2. Die Spannungsreihe der „Öle“. Die einfachste Art von Ketten mit zwei „Ölen“ ist durch folgendes Beispiel gegeben:

+ Kalomelelektrode mit $^1/_1$ n-KCl / Kresol / Benzaldehyd / Kalomelelektrode mit $^1/_1$ n-KCl —

Die experimentelle Anordnung zum Aufbau dieser Kette ist in Fig. 11 wiedergegeben; dieselbe wird folgendermassen zusammengesetzt:

Zunächst wird das Kresol in das Becherglas gefüllt, so daß dieses etwa $^1/_8$ bis $^1/_4$ voll ist; dann wird ein kurzes beiderseitig offenes Glasrohr hineingesteckt (unteres Ende schräg abgeschnitten); in den Raum zwischen Glasrohr und Becherglas wird eine $^1/_1$ n-KCl-Lösung über das Kresol gefüllt, hierbei darf jedoch nichts von der wäßrigen Lösung in die weite Röhre selbst hineingelangen. Das andere „Öl“, Benzaldehyd, wird in eine hakenförmig gebogene Röhre gefüllt, die an einer Elektrode befestigt ist, ganz ähnlich wie bei den Ketten mit einem „Öl“ (vgl. Fig. 5 S. 24); nur ist in diesem Falle der hakenförmige Teil etwas schmäler ausgebildet, so daß er in der weiten Röhre Platz hat. Der Haken mit Benzaldehyd taucht ganz im Kresol unter, so daß die beiden „Öle“ direkt miteinander in Zusammenhang stehen. Die Spitze der anderen Elektrode ragt in die $^1/_1$ n-KCl-Lösung über dem Kresol in den Raum zwischen Becherglas und weiter Röhre.

Fig. 11.

Kette mit zwei verschiedenen „Ölen“.

Die Messung ergibt hiermit eine Kraft von 0,13 Volt in dem Sinne, daß Kresol auf der Seite des positiven Pols ist. Die Anordnung gestattet ferner auch verschiedene Kombinationen hintereinander zu messen, indem man dasselbe Hakenrohr, ohne seine Füllung zu wechseln, nacheinander in Bechergläser mit verschiedenen „Ölen“ eintaucht. Es wurde durch Messungen dieser Art festgestellt, daß erhebliche elektromotorische Kräfte durch Gegeneinanderwirken von zwei „Ölen“ entstehen können, so z.B.:

Benzaldehyd	gegen	Kresol	+ 0,13	Volt
„	„	Phenol	+ 0,13	„
„	„	Guaiakol	+ 0,08	„
„	„	Toluidin	+ 0,05	„
„	„	Benzylalkohol . . .	+ 0,04	„
„	„	Amylalkohol . . .	+ 0,02	„
„	„	Azetessigester . . .	— 0,05	„
„	„	Azetophenon . . .	— 0,07	„
„	„	Dimethylanilin	— 0,09 bis 0,13 (schwankend).	„

Man kann auf Grund solcher Messungen die „Öle“ in eine Spannungsreihe einordnen, so wie man von einer Spannungsreihe der Metalle spricht. Es mag noch bemerkt werden, daß diese Messungen mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet sind, da Verunreinigungen die Werte der Kraft beeinflussen können.

3. Wodurch wird die Stellung eines „Öles“ in der Spannungsreihe bedingt? Zur Beantwortung dieser Frage wird dieselbe experimentelle Methode probiert, welche bei der Cremerschen Nitrobenzolkette erfolgreich angewendet worden war, nämlich die Prüfung der Verteilung von Salzen zwischen Wasser und dem betreffenden „Öl“ durch Schüttelversuche und Messung der „Öl“leitfähigkeit. Die Untersuchung der Cremerschen Nitrobenzolkette hatte ergeben, daß bei Zusatz von Pikrinsäure zum Nitrobenzol die Salzaufnahme desselben erhöht wird; das säurehaltige Nitrobenzol ist dabei positiv gegen das nichtsäurehaltige.

Wenn diese Regel allgemein gelten würde, so wäre zu erwarten, daß ein „Öl“ um so mehr Salz beim Schütteln aufnimmt, je höher es auf der positiven Seite der Spannungsreihe steht; resp. es sollte von zwei „Ölen“ dasjenige, welches in der Kettenkombination positiv ist, eine größere Salzaufnahme zeigen.

Diese Frage wurde einer experimentellen Prüfung unterzogen, indem verschiedene „Öle“ unter gleichen Bedingungen mit einer Dimethylanilinhydrochloridlösung durchgeschüttelt und dann auf ihre Leitfähigkeit geprüft wurden. Diese organische Salzlösung wurde gewählt, weil sich damit viel höhere Leitfähigkeitswerte des „Öls“ ergeben wie beim Schütteln mit KCl-Lösungen (stärkeres Eindringen der organischen Salze). Es wurde hierbei so verfahren, daß 12,5 cc des betreffenden „Öls“ mit der vierfachen Menge Dimethylanilinhydrochloridlösung 24 Stunden durchgeschüttelt wurden, dann wurden die beiden Schichten getrennt, das „Öl“ durch ein trockenes Filter gegeben, um alle wäßrigen Tropfen zu entfernen und die Leitfähigkeit bestimmt. Außerordentlich große Verschiedenheiten ergaben sich hierbei für die verschiedenen „Öle“; die Regel, daß die „Öle“ auf der positiven Seite der Spannungsreihe weitaus mehr Salz aufnehmen, fand sich öfters bestätigt. Denn o-Kresol z. B. nimmt eine Leitfähigkeit von ca. 600 rezipr. Megohm (Leitfähigkeit des reinen feuchten o-Kresol 1 rezipr. Megohm), Benzaldehyd dagegen ergibt nur 21 rezipr. Megohm (Eigenleitfähigkeit 1,1 rezipr. Megohm); der Sinn der Kraft unserer Kresol-Benzaldehydkette stimmt damit überein [1]).

[1]) Der Vergleich dieser Leitfähigkeitsmessungen ist eigentlich nur mit solchen Ketten möglich, bei denen als wäßrige Lösung $^1/_{10}$ n-Dimethylanilinhydrochlorid statt KCl, wie bei obigen Beispielen, genommen wird. Es muß also für jedes Öl der bekannte Differenzwert der Kette KCl / „Öl“ / Dim.-anilin.-HCl abgezogen werden; da dieser Wert indes bei den meisten „Ölen“ etwa gleich groß ist, so ist diese Korrektur zumeist ohne erheblichen Einfluß.

Für einige andere Öle sind die Werte hier zusammengestellt:

Guaiakol	77 rezipr. Megohm	(reines Lösungsmittel 0,3)
Toluidin	0,8 „ „	„ „ 0,1)
Benzylalkohol	160 „ „	„ „ 0,6)
Amylalkohol	17 „ „	„ „ 0,3)
Dimethylanilin	unmeßbar klein	
Nitrobenzol	0,4 rezipr. Megohm	„ „ 0,1)

Wie man sieht, gilt die Regel, die bei der Cremerschen Kette bestätigt war, nur in grober Annäherung; auffallend ist, daß die Salzaufnahme bei Toluidin viel geringer ist, als sich nach der Stellung in der Spannungsreihe erwarten läßt[1]).

4. Die Spannungsreihe der „Öle" und die Phasengrenztheorie. Um die vorstehenden experimentellen Ermittlungen über die „Öl"spannungsreihe auf die thermodynamische Theorie anzuwenden, ist die Frage zu beantworten, inwieweit ein Zusammenhang zwischen der Stellung eines „Öls" in der Spannungsreihe und dem Eindringen von Salzen in dasselbe zu erwarten ist. Beim säurefreien und säurehaltigen Nitrobenzol (Cremersche Kette) ist dieser Zusammenhang, wie wir gesehen hatten, leicht zu verstehen, und jetzt, nachdem wir die Wirkung der nichtelektrolytischen Dissoziation in „Ölen" kennen gelernt haben, sind uns die Vorgänge noch besser verständlich.

Wenn Nitrobenzol mit NaCl-Lösung geschüttelt wird, so dringt offenbar stets etwas NaCl in dasselbe ein, aber nur so wenig, daß keine meßbare Leitfähigkeitserhöhung zu bemerken ist; diese an sich sehr geringe Menge ist in nichtleitende Basis und nichtleitende Säure dissoziiert; bei Gegenwart von Pikrinsäure oder ähnlichem wirkt dieselbe auf die freie abgespaltene Base ein und bildet hiermit ein neues Salz.

Beim Schütteln des pikrinsäurehaltigen Nitrobenzols mit NaCl-Lösung bildet sich also wahrscheinlich Na-Pikrat im Nitrobenzol. Durch

[1]) Die außerordentlich großen Unterschiede in der Leitfähigkeit der „Öle" können nicht etwa auf Unterschiede der dissoziierenden Kraft zurückgeführt werden. Wenn Kresol eine Leitfähigkeit von 600 rezipr. Megohm, Nitrobenzol dagegen nur 0,4 hat, so ist dies nur darauf zurückzuführen, daß in das Kresol das Salz aus wäßriger Lösung außerordentlich viel reichlicher eindringt als in Nitrobenzol. Löst man nämlich salzbildende Komponenten in Nitrobenzol und in Kresol bei gleicher Konzentration, so ergibt sich auch ungefähr die gleiche Leitfähigkeit. Es wurden z. B. Salizylsäure und Dimethyltoluidin in $^1/_4$ molek. Konzentration in Nitrobenzol und in p-Kresol gelöst und die Leitfähigkeit bestimmt, dabei ergab sich für die Lösung in Nitrobenzol 166 rezipr. Megohm, für die Lösung in p-Kresol 220 rezipr. Megohm, nach Sättigen mit Wasser 450 rezipr. Megohm. Diese Zahlen gestatten gleichzeitig einen Rückschluß auf die Größe der Salzkonzentration, die in den „Ölen" nach dem Schütteln jeweils vorhanden ist.

die folgende Beobachtung wird die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme weiterhin bestätigt; schüttelt man säurefreies Nitrobenzol mit Natriumpikratlösung, so beobachtet man einen ähnlich großen Leitfähigkeitszuwachs wie beim Schütteln von säurehaltigem Nitrobenzol mit NaCl-Lösung, während doch das säurefreie Nitrobenzol durch NaCl nicht besser leitend wird. Jedenfalls geht hieraus hervor, daß auch die Leitfähigkeitszunahme des säurehaltigen Nitrobenzol nicht durch NaCl als solches verursacht sein kann [1]). Diese Entscheidung ist insofern wichtig, als damit festgestellt ist, daß die Cremersche Nitrobenzolkette nur als $Na^{\cdot}$-Ionenkonzentrationskette angesehen werden kann. Wenn sich NaCl als solches im pikrinsäurehaltigen Nitrobenzol anreichern würde, so könnte man formell ebensogut die Cremersche Nitrobenzolkette als eine Cl'-Ionenkonzentrationskette ansehen und dann müßte die Richtung der Kraft entgegengesetzt der wirklich beobachteten sein. In diesem Falle ist somit die beobachtete Tatsache, daß das säurehaltige Nitrobenzol elektrisch positiv ist und eine höhere Leitfähigkeit nach dem Schütteln annimmt, vom Standpunkt der Theorie zu erwarten. Zugleich wird es aber klar, daß dieselbe Erklärung nicht auf Ketten mit zwei völlig verschiedenen „Ölen“ übertragen werden kann. Die thermodynamische Berechnung beruht nämlich bei der Cremerschen Kette auf der Annahme, daß nur das Verhältnis der Ionenkonzentrationen in „Öl“ und in Wasser an den beiden Phasengrenzen die Kraft beeinflußt. Die Teilkraft an jeder einzelnen Phasengrenze ist jedoch nach der Formel:

$$\varepsilon = 0{,}058 \lg \frac{\text{c-Wasser}}{\text{c-Öl}} \,.\, \text{const. Volt}$$

außer von den Konzentrationen auch noch von einer Konstante abhängig. Da bei der Cremerschen Nitrobenzolkette an beiden Phasengrenzen dieselben Lösungsmittel, Wasser und Nitrobenzol, aufeinander treffen, so fällt bei der Berechnung der Gesamtkraft aus der Differenz der beiden Teilungskräfte die Konstante heraus, so daß nur die Wirkung der Konzentrationen übrig bleibt. Ein solches Verhalten ist aber bei zwei verschiedenen „Ölen“ von vornherein nicht zu erwarten, weil die Konstanten nicht notwendig gleich sind.

Es kommt noch ein weiterer Umstand hinzu; die maßgebenden Konzentrationen, welche der Berechnung mit Hilfe der thermodynamischen Formel zugrunde gelegt werden, müssen Ionenkonzentrationen desselben Ion sein. Der Leitfähigkeitszuwachs

[1]) Ein Zahlenbeispiel hierfür ist durch folgende Messung gegeben: 20 cc reines Nitrobenzol wurden mit 100 cc $^1/_{100}$ molek. Natriumpikratlösung durchgeschüttelt, wobei ihre Leitfähigkeit auf 3,7 rezipr. Megohm stieg, während sie vorher nur 0,015 rezipr. Megohm war; unter völlig gleichen Bedingungen wurde für den Leitfähigkeitszuwachs des pikrinsäurehaltigen Nitrobenzols durch Schütteln mit $^1/_8$ molek. NaCl 1,47 rezipr. Megohm gefunden, also ein Wert durchaus ähnlicher Größe.

nach dem Schütteln ist aber ein Maß für die Gesamtionenkonzentration an der Phasengrenze; nur wenn die beiden „Öle" ähnlichen chemischen Charakter haben oder wenn Mischungen mit teilweise gleichen Komponenten vorliegen, ist die Annahme berechtigt, daß die Gesamtionenkonzentration und die Konzentration des einen gemeinsamen Ion proportional sind; nur in diesem Falle also kann die Theorie angewendet werden. Es ist deshalb auch nicht merkwürdig, daß die Übereinstimmung zwischen der Stellung in der Spannungsreihe und Salzverteilung ausbleibt, wenn ein säurehaltiges „Öl" (Benzaldehyd) und ein basisches (Toluidin) zu einer Kette vereinigt werden (wie oben); die Komplikationen, welche in diesem Falle eintreten, lassen sich kaum voraussehen.

5. Einfluss der spezifischen chemischen Eigenschaften eines „Öls" auf seine Stellung in der Spannungsreihe. Bei Ketten mit zwei chemisch verschiedenen „Ölen" kann also die Beziehung zwischen Salzverteilung und elektromotorischer Kraft nicht einfach rechnerisch vorausbestimmt werden. Es lassen sich aber gewisse empirische Regeln auffinden, nach denen für die Stellung eines „Öles" in der Spannungsreihe chemische Eigentümlichkeiten von Einfluß sind. Wie das Beispiel der Cremerschen Nitrobenzolkette zeigt, ruft ein Zusatz von Säure zu einem „Öl" ein positiveres Potential hervor. Daß diese Regel allgemein gilt, wurde durch Untersuchung von weiteren Beispielen festgestellt, die Kette

— Benzaldehyd / Benzaldehyd mit Salizylsäure +

zeigt eine Kraft (0,05 Volt) in gleicher Richtung, ebenso die Kette

— Nitrobenzol / Nitrobenzol gesättigt an m-Nitrobenzoesäure +.

Ein Zusatz einer Basis beeinflußt die Richtung der Kraft in umgekehrter Richtung, wie durch Messung der Anordnung

+ Benzaldehyd / Benzaldehyd + 10 % Dimethylanilin —

(0,01 Volt) festgestellt wurde.

Die gesamte Spannungsreihe der „Öle" kann jedoch durch diesen Einfluß allein nicht zustande kommen, denn es bestätigt sich durchaus nicht, daß durchweg saure „Öle" am positiven, basische am negativen Ende der Spannungsreihe stehen. Offenbar wirken noch andere Einflüsse mit. Zur näheren Aufklärung derselben trägt die Messung einer Kette bei, welche die folgenden Mischungen enthält:

Nitrobenzol gesättigt an Nitrobenzoesäure / Nitrobenzol gesättigt an Nitrobenzoesäure + gleiches Volumen Benzol.

Durch Zufügen von Benzol wird auf dieser Seite ein negatives Potential hervorgerufen und zwar von ca. 0,04 Volt; es wirkt also so, als ob die Nitrobenzoesäure dadurch geschwächt wird. Offenbar wird durch den Zusatz des schlechtleitenden Benzols die dissoziierende Kraft des Nitrobenzols herabgesetzt. Hieraus ergibt sich somit, daß die Stellung eines „Öles" nicht nur durch seine Azidität

bestimmt wird, sondern auch durch alle diejenigen Eigenschaften, welche sich als dissoziierende Kraft oder, genauer gesagt, Fähigkeit, leitende Lösungen zu bilden, kundtun.

6. „Öl“ketten mit gutleitenden „Öl“mischungen. Da die Reihenfolge der „Öle“ in der Spannungsreihe mit der Phasengrenztheorie noch nicht völlig erklärt werden kann, bleibt die Frage offen, ob und inwieweit die Kraft einer Kette mit mehreren „Ölen“ auf Teilkräfte an den Phasengrenzen zurückzuführen ist oder ob auch in der Mitte der Kette, wo die beiden „Öle“ zusammenkommen, eine Kraft lokalisiert ist. Die Möglichkeit, die interphasische Theorie hier anzuwenden, ist keineswegs von der Hand zu weisen.

Die Frage, nach welcher Theorie die Ketten mit zwei „Ölen“ zu erklären sind, kann nur an einem noch spezielleren Beispiel geprüft werden, nämlich an einer Kette mit zwei gutleitenden „Öl“mischungen, worin Basis + Säure enthalten ist. Dabei muß die Ionenkonzentration der „Öl“mischung so groß sein, daß sie durch Salze, die aus der wäßrigen Lösung in das „Öl“ eindringen, nicht verändert wird, was durch Leitfähigkeitsmessungen nachzuprüfen ist. Die beiden gutleitenden Lösungen müssen ferner mit den wäßrigen Lösungen von vornherein ein Ion gemeinsam haben. Unter diesen Voraussetzungen ist die Möglichkeit gegeben, die Frage quantitativ nachzuprüfen, ob zwischen den beiden „Ölen“ Kräfte auftreten oder an den Phasengrenzen.

Es wird z. B. die elektromotorische Kraft von folgenden zwei Ketten gemessen:

— Normal-Elektrode	$^1/_5$ molek. Natrium-salizylat-lösung	Nitrobenzolmischung mit Dimethyltoluidin + Salizylsäure gramm mol. | $^1/_{10}$ gramm mol.	$^1/_5$ molek. Natrium-salizylat-lösung	Normal-Elektrode +
	a	x	b	

0,031 Volt

+ Normal-Elektrode	$^1/_5$ molek. Dimethyl-toluidin-HCl-Lösg.	Nitrobenzolmischung mit Dimethyltoluidin + Salizylsäure gramm mol. | $^1/_{10}$ gramm mol.	$^1/_5$ molek. Dimethyl-toluidin-HCl-Lösg.	Normal-Elektrode —
	a	x	b	

0,035 Volt.

7. Versuchstechnik für die Ketten mit zwei gutleitenden „Öl“mischungen. Diese Ketten wurden nicht nach dem bisher angewandten Verfahren durch Differenzmessungen ausgewertet, sondern mit Hilfe eines besonderen Apparates, welcher in Fig. 12c und 12d abgebildet ist. Zur Kontrolle wurden zunächst die in Fig. 12a und 12b dargestellten Anordnungen gemessen.

Der wesentliche Teil des Apparates besteht stets, wie man sieht, aus zwei zusammenhängenden U-Röhren von ca. $1\,^1/_2$ cm lichter Weite; die eine U-Röhre ist mit einer Mischung von Dimethyltoluidin und Salizylsäure in $^1/_1$ molek. Konzentration ge-

Fig. 12.

füllt, die andere mit derselben Mischung in $^1/_{10}$ molek. Konzentration. Über den Nitrobenzolmischungen schwimmen wäßrige Lösungen und zwar bei der Anordnung sub a. $^1/_5$ Dimethyltoluidinhydrochlorid in der Mitte zwischen den beiden Nitrobenzolschichten und $^1/_5$ molek. Natriumsalizylat zweimal je über den beiden nach außen stehenden

Schenkeln, welche durch zwei Normalelektroden mit einem Meßinstrument verbunden sind. Die Anordnung zeigt eine Kraft von 0,066 Volt, Richtung wie in der Figur angedeutet. Bei einem zweiten Versuch derselben Art wurden dieselben Nitrobenzollösungen in den U-Röhren verwendet, jedoch die wäßrigen Lösungen vertauscht, wie in Fig. 12 b angedeutet, es wurde dann dieselbe Kraft in umgekehrter Richtung beobachtet.

Bei diesen Ketten ist keine inhomogene „Öl“phase vorhanden. Die Nitrobenzol- und die wäßrigen Lösungen beeinflussen sich nämlich nicht gegenseitig in ihrem Ionengehalt (Leitfähigkeit), wenn sie durchgeschüttelt werden[1]. Es können also nur an den vorhandenen vier Phasengrenzen elektromotorische Kräfte auftreten. Nach der interphasischen Theorie, nach welcher an Phasengrenzen überhaupt keine Kräfte auftreten sollten, müßten solche Ketten gänzlich stromlos sein.

Der Hauptversuch wurde nun nach diesen beiden Vorproben so ausgeführt, daß bei den beiden beschriebenen Doppelketten je die mittlere wäßrige Flüssigkeit abgehebert und die Nitrobenzollösungen in der U-Röhre so weit nachgefüllt wurden, daß sie in der Mitte direkt zusammenkommen (siehe Fig. 12 d und c). Dadurch sinkt in beiden Fällen die Kraft der Kette auf etwa die Hälfte, wie bei den Skizzen eingetragen; die Summe dieser beiden Werte muß gleich der Kraft der Doppelkette sein, was auch zutrifft:

$$0{,}031 \text{ Volt} + 0{,}035 \text{ Volt} = 0{,}066 \text{ Volt}.$$

Hierin liegt die Kontrolle für die Richtigkeit der Messungen, denn die Ketten c und d zusammengenommen, enthalten dieselben Phasengrenzkräfte wie a resp. b allein.

8. Anwendung der Experimente zur Prüfung der Phasengrenztheorie resp. der interphasischen Theorie (Cremer) (vergl. oben S. 77 ff.). Die Ketten d und c enthalten dieselben Nitrobenzolschichten und unterscheiden sich nur durch die Zusammensetzung der außenstehenden wäßrigen Lösungen; trotzdem ist die Richtung der Kraft bei beiden entgegengesetzt. Bei Kette d ist die konzentrierte Nitrobenzollösung auf der Seite des negativen Pols, bei Kette c auf der Seite des positiven. Nach der Phasengrenztheorie ist dies zu erwarten, weil bei der ersteren Kette das positive Ion, bei

[1] Die Leitfähigkeit der $^1/_1$ molek. Nitrobenzolmischung beträgt 450 rezipr. Megohm nach Schütteln mit $^1/_5$ molek. Natriumsalz 421 rezipr. Megohm, mit $^1/_5$ molek. Dimethylanilin-HCl 430 rezipr. Megohm, bei $^1/_{10}$ molek. Nitrobenzolmischung 83,7 rezipr. Megohm, nach Schütteln 83 rezipr. Megohm (in beiden Fällen). Die Abnahme der Leitfähigkeit deutet nur darauf hin, daß die „Öl“lösung etwas Salz abgibt, aber kaum etwas aufnimmt.

der zweiten das negative allen Phasen gemeinsam ist[1]); die interphasische Theorie erscheint für dieses Beispiel ganz unmöglich, denn wie wäre es denkbar, daß zwischen den beiden Nitrobenzolketten in der Mitte der Kette d oder c der größte Teil der Gesamtkraft lokalisiert ist, da die Richtung der Kraft doch nur durch Verändern der außenstehenden wäßrigen Lösungen umgedreht wird? —

Wir können auf Grund dieser Messungen auch die präzisere Frage lösen, ob die ganze beobachtete Kraft an den Phasengrenzen der Nitrobenzolschichten und wäßrigen Lösungen sitzt oder ob nicht eine kleine zusätzliche zwischen den beiden Nitrobenzollösungen dazu kommt.

Eine Antwort hieraus läßt sich unter Zuhilfenahme einiger Annahmen folgendermaßen finden: Die elektromotorische Kraft der ersten Kette (Salizylatanionenkonzentrationskette) ist gleich $0{,}058 \lg \frac{c_1}{c_2} + x$, wenn mit c_1 und c_2 die beiden verschiedenen Anionkonzentrationen in den beiden Nitrobenzolmischungen bezeichnet werden, mit x die gesuchte Potentialdifferenz zwischen den Nitrobenzolschichten; die Kraft der zweiten Kette ist $0{,}058 \lg \frac{c'_1}{c'_2} - x$, wo c'_1 und c'_2 die Kationenkonzentrationen in den beiden Schichten bedeuten; die gesuchte Teilkraft x ist in beiden Fällen gleich groß und gleich gerichtet. Sie muß indes in entgegengesetzter Richtung in Rechnung gestellt werden, da die Richtung der Phasengrenzkräfte bei beiden Ketten entgegengesetzt ist.

Um x berechnen zu können, nehmen wir nun an, daß $c'_1 = c_1$ und $c'_2 = c_2$, d. h., daß in derselben Mischung die Konzentration der Kationen und Anionen gleich ist. Diese Annahme trifft sicherlich zu, wenn es nur eine Art von Anionen und eine Art von Kationen gibt; dies kann man daraus schließen, daß an den Phasengrenzen keine fremden Ionen aus den wäßrigen Lösungen eindringen, wie oben durch Leitfähigkeitsmessungen festgestellt wurde.

Wir können also $c_1 = c'_1$ und $c_2 = c'_2$ setzen.

Hieraus folgt, daß die halbe Differenz der gemessenen elektromotorischen Kräfte gleich x ist, denn durch Subtraktion der Werte der beiden Ketten ergibt sich:

$$0{,}058 \lg \frac{c_1}{c_2} + x - \left(0{,}058 \lg \frac{c_1}{c_2} - x\right) = 2x \text{ Volt.}$$

Für die gesuchte Teilkraft zwischen den beiden „Ölen" ergibt sich in diesem Falle also 0,002 Volt, ein nur ge-

---

[1]) Man erkennt die Übereinstimmung der theoretisch erwarteten und der wirklich beobachteten Richtung am besten durch Vergleich der Kette 1

+ Dimethyltoluidinkation in Wasser / Dimethyltoluidinsalizylat in Nitrobenzol konzentr. . . . . . verdünnt / Dimethyltoluidinkation in Wasser —

mit der Kette 2

+ Ag / Silbernitrat in Wasser konzentr. . . verdünnt / Ag —

Die Metallelektroden entsprechen den außenstehenden wäßrigen Lösungen der Kette 1, die wäßrigen Lösungen wieder den Nitrobenzolmischungen. Die Richtung ist die gleiche, da es bei beiden Fällen auf das positive Ion ankommt.

ringer Bruchteil der beobachteten Gesamtkraft, nicht größer wie bei den bekannten wäßrigen Konzentrationsketten.

Es ist ein analoges Beispiel untersucht worden, bei welchem Dimethylanilin und Pikrinsäure, in Nitrobenzol gelöst, verwendet wurden (statt wie oben Dimethyltoluidin und Salizylsäure). In diesem Falle wurde für die Doppelkette eine Kraft von 0,062 Volt beobachtet; für die einfache Kette mit Dimethylanilin-HCl (außenstehend) 0,026 Volt, mit Natriumpikrat 0,036 Volt.

Für x berechnet sich in diesem Falle somit 0,005 Volt, also ebenfalls ein geringer Wert.

9. Berechnung der elektromotorischen Kraft der Ketten mit zwei Nitrobenzolschichten aus Leitfähigkeitsmessungen. Aus der Leitfähigkeit der beiden verschieden konzentrierten Nitrobenzolmischungen kann die Kraft einer solchen Kette nach der Phasengrenztheorie berechnet werden. Man setzt

$$E = \frac{RT}{F} \lg \frac{c_1}{c_2} \text{ (vgl. oben S. 43 und 85)}$$

und für $\frac{c_1}{c_2}$ in erster Annäherung das Verhältnis der Leitfähigkeiten.

Es ergibt sich dann für die Kette auf Fig. 12d und 12c:

$$E = 0{,}058 \lg \frac{c_1}{c_2} = 0{,}058 \lg \frac{430}{83} = 0{,}042 \text{ Volt.}$$

Dies weicht von dem berechneten Werte erheblich ab. Man erhält aber eine bessere Übereinstimmung, wenn man statt der obigen Werte der Leitfähigkeit, welche sich auf wassergesättigtes Nitrobenzol beziehen, die entsprechenden Werte für trockenes Nitrobenzol der Berechnung zugrunde legt. Die Leitfähigkeit der trockenen Nitrobenzolmischungen beträgt 340 rezipr. Megohm für die $^1/_1$ molek. Mischung, 83 Megohm für die $^1/_{10}$ molek. Die elektromotorische Kraft ergibt sich hieraus zu $0{,}058 \lg \frac{340}{83} = 0{,}035$ Volt (beobachtet 0,031 resp. 0,035 Volt). —

10. Zusammenfassung. Es werden Ketten mit zwei verschiedenen „Ölen“

KCl-Lösung / „Öl“ I / „Öl“ II / KCl-Lösung

gemessen und darnach eine Spannungsreihe der „Öle“ zusammengestellt, deren weitere Erforschung versucht wird. Experimentell ergibt sich, daß zwischen der Salzaufnahmefähigkeit eines „Öls“ und seiner Stellung in der Spannungsreihe eine Beziehung besteht, die jedoch nur qualitativ erfüllt ist, wenn die „Öle“ einen ähnlichen chemischen Charakter zeigen. Auch die Anwendung der Phasengrenztheorie kann ein allgemeines Gesetz noch nicht festlegen. Man kann aber wenigstens aus dem chemischen Charakter eines „Öls“ seine Stellung in der Spannungsreihe insofern ableiten, als sich nachweisen läßt, daß Azidität (resp. Basizität) und dissoziierende Kraft von Einfluß sind.

Bei den Schwierigkeiten, die sich einer gründlichen Erforschung dieser „Öl“-ketten in den Weg stellen, muß die Frage noch unbeantwortet bleiben, ob und inwieweit die Kräfte bei diesen „Öl“ketten an der Grenze der mischbaren heterogenen „Öl“-schichten lokalisiert sind oder an den eigentlichen Phasengrenzen „Öl“ / Wasser. Diese Frage kann nur an einem speziellen Beispiel entschieden werden, bei welchem von vornherein in der wäßrigen und in der „Öl“phase dieselben Ionen vorkommen. Aus zwei verschieden konzentrierten Nitrobenzolmischungen (beide enthaltend Dimethyltoluidin + Salizylsäure) werden derartige Ketten aufgebaut und gemessen. Diese

Messung gestattet auch die rechnerische Bestimmung der Teilkraft zwischen den beiden Nitrobenzolschichten (Diffusionspotential). Es ergibt sich hierfür nur ein kleiner Wert, so daß in diesem speziellen Falle nachweisbar der weitaus größte Teil der Gesamtkraft an den Phasengrenzen lokalisiert ist.

Man kann hiernach vermuten, daß auch bei anderen Ketten mit zwei „Ölen" es im wesentlichen Phasengrenzkräfte sind, aus welchen sich die Gesamtkraft zusammensetzt. Die physiologische Bedeutung dieses Ergebnisses erkennt man, wenn man das Resultat des folgenden Abschnittes vorwegnimmt. Dort wird nämlich nachgewiesen, daß der Verletzungsstrom auf eine Kette mit zwei „Ölen" als Modell zurückzuführen ist. Somit kommt wahrscheinlich auch der Verletzungsstrom durch Phasengrenzkräfte zustande.

Zehnter Abschnitt.

Die Ursache des Verletzungsstromes.

1. Aus den mannigfaltigen Experimenten und Beobachtungen an Ketten aus synthetischen organischen Substanzen soll nun diejenige Schlußfolgerung gezogen werden, welche eine Kardinalfrage der Elektrophysiologie betrifft, nämlich *die Aufklärung der Ursachen des Verletzungsstromes.* Zweifellos ist der Verletzungstrom so wie alle anderen physiologischen Ströme auf eine Kette mit Wasser- und „Öl"phasen zurückzuführen, wie von der Ostwaldschen Membrantheorie festgestellt worden ist.

Über die Natur dieser Kräfte an Membranen sind wir jetzt durch systematische Untersuchungen unterrichtet; es ist dadurch für die Elektrophysiologie etwas ähnliches geleistet worden, wie durch die Nernstsche Theorie für die Elektrochemie, nämlich die Analyse der elektromotorischen Gesamtkräfte und ihre Zerlegung in Teilkräfte.

Nun bleibt noch die Frage zu beantworten, wie die Membrankräfte zusammenwirken, wenn ein Verletzungsstrom entsteht. Zur Beantwortung dieses Problems knüpfen wir an die früheren Forschungen über den Verletzungsstrom an. Die älteren Verletzungsstromtheorien (von *Du Bois-Reymond* und *Herrmann*) sind indes ohne Bedeutung; wir berücksichtigen nur die späteren, welche sich an die Ostwaldsche Membrantheorie anlehnen, wie sie von *Bernstein*[1]), von *Höber*[2]) und später, von etwas anderem Gesichtspunkt ausgehend, von *Haber* und *Klemensiewicz* aufgestellt wurden.

2. Die Verletzungsstromtheorien, welche negativierende Gewebesäfte annehmen. *Alle diese Theorien erklären den Verletzungsstrom durch folgendes Schema:*

	Physiologische NaCl-Lösung (1/8 molekular) (als Ableitung auf der unverletzten Seite)	Membran des Gewebes	Lösung mit negativierender Wirkung	Physiologische NaCl-Lösung (1/8 molekular) (als Ableitung auf der verletzten Seite)	
+					—

[1]) Pflügers Archiv, **92**, 521 (1002).
[2]) Pflügers Archiv, **106**, 607 (1907).

Man hätte sich im Sinne dieser Theorien das Gewebe also als einen aus Membran bestehenden Hohlkörper vorzustellen, der mit der unbekannten negativierenden Flüssigkeit gefüllt ist.

Solange noch keine Verletzung angebracht ist, erscheint der Hohlkörper allseitig geschlossen und die Wirkung des negativierenden Saftes kann nach außen nicht zutage treten. Nur wenn die Membran derart durchbrochen wird, daß die Elektrodenflüssigkeit in direkter Berührung mit der negativierenden inneren Flüssigkeit steht, kommt ein Strom zustande, weil dadurch die Wirkung der Membran an der verletzten Stelle ausgeschaltet wird. Dadurch tritt also die Wirkung der unverletzten Membran zutage und diese beobachtet man als Verletzungsstrom; auf dem Schema der Fig. 13 ist diese Anschauung zur Darstellung gebracht. Wohlverstanden ist im Sinne der Theorie keinesfalls die Annahme erforderlich, daß das ganze Gewebestück ein einziger Hohlkörper (Zelle) sei, was natürlich nie zutrifft. Es ändert sich nichts, wenn eine große Anzahl von Zellen nebeneinander liegt, denn die Wirkung aller innen liegenden Membranwände hebt sich gegenseitig auf.

Fig. 13.

Membran
Ableit. Flüssigk.
Negativierende Flüssigkeit
Ableit. Flüssigk.
Unverletzt
Verletzt

Der wesentliche Inhalt solcher Erklärungen müßte nun offenbar darin bestehen, die chemische Natur der negativierenden interzellularen oder intrazellularen Flüssigkeit aufzuklären. Die verschiedenen Theorien schlagen verschiedene Substanzen vor. Nach Bernstein soll es KCl oder ein anderes K-Salz sein [1]), nach anderen Annahmen eine Säure; auf diese Möglichkeit ist in einer Abhandlung von Loeb und dem Verfasser hingewiesen worden. Auch die Habersche Verletzungsstromtheorie nimmt eine spezifische Säurewirkung an auf der Grundlage seiner Theorie der H-Ionenreversibilität der Gewebemembranen (siehe oben S. 78).

Diese Theorien treffen insofern das Richtige, als sie diejenigen Substanzen zutreffend kennzeichnen, die als mögliche Erreger des Verletzungsstroms überhaupt in Frage kommen, indes fehlt bisher der Beweis, ob eine Erklärung des Verletzungsstroms damit tatsächlich gelingt. Bisher waren systematische Experimente mit „Öl"ketten kaum bekannt; es wurde meist nur abstrakt mit Begriffen wie Ionenpermeabilität, Phasengrenzkräfte oder ähnlichem operiert, über deren historische Entwicklung im ersten Abschnitt berichtet wurde.

[1]) (Siehe oben S. 11.) Die negativierende Wirkung von K-Salzen war Bernstein schon aus früheren Versuchen bekannt. Ferner wurde noch folgender Versuch gemacht: Ein Muskel wurde mit aquimolek. K-Salzlösung imbibiert und dann der Verletzungsstrom in der üblichen Weise gemessen. Dabei zeigte sich, daß der Verletzungsstrom verschwindet, offenbar weil eben die KCl-Lösung negativierend wirkt.

Prüfen wir die Möglichkeit der Verletzungsstromerklärung mit K-Salzlösungen oder Säuren auf Grund von Experimenten, so ergibt sich folgendes: Die Größe des Verletzungsstroms, nämlich $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ Volt, wird von einigen „Öl"kettenkombinationen erreicht, z. B. von Lösungen gewisser organischer Säuren in Nitrobenzol, ebenso von Guaiakolextrakt von getrocknetem Muskelfleisch des Frosches mit NaCl gegen KCl; mit der Kombination NaCl / HCl lassen sich noch größere Kräfte produzieren, so daß die Größe des Verletzungsstromes damit nicht nur erreicht, sondern auch übertroffen wird (siehe oben S. 31). Aber um diese Beobachtungen im Sinne der Theorie anwenden zu können, müßte reine KCl-Lösung resp. reine Säure innerhalb der Zellen vorhanden sein; für diese Annahme besteht aber kaum einige Wahrscheinlichkeit. Der Preßsaft von allen tierischen Organen enthält an wasserlöslichen mineralischen Bestandteilen in erster Linie NaCl, Kalisalze nur in geringer Menge. Nichts berechtigt zu der Annahme, daß die Zellen reines Kalisalz enthalten. Unmöglich erscheint die Annahme einer hohen Konzentration einer stärkeren Säure in den Zellen. Man beobachtet zwar eine geringe Säuerung an Schnittflächen infolge Zersetzung des Gewebes, dies ist aber auch nicht annähernd hinreichend, um einen nennenswerten elektromotorischen Effekt hervorzubringen. Ebensowenig ist dies der Fall, wenn dem Gewebesaft etwas KCl beigemischt ist. Trotz aller Bemühungen, wie sie in zahlreichen theoretischen Diskussionen zutage treten, ist denn auch noch keine Anwendung dieser Theorie möglich gewesen; keiner der Säfte, die in Geweben vorkommen, bringt eine elektromotorische Wirkung hervor, die den Verletzungsstrom erklären könnte.

In einer experimentellen Untersuchung von Loeb und dem Verfasser[1]) wird diese Frage an pflanzlichen Objekten untersucht und zwar mit folgendem eindeutigem Ergebnis. Der Verletzungsstrom einer großen pflanzlichen Frucht, z. B. eines Apfels, welcher 0,02 bis 0,10 Volt beträgt, kann nicht auf eine elektromotorische Wirkung des Preßsaftes zurückgeführt werden, obgleich dieser schwach sauer reagiert. Der Preßsaft wirkt ebenso wie eine gleich starke Salzlösung nicht so wie eine saure Lösung.

Mit der Versuchsanordnung wie in Fig. 6 (siehe oben S. 51) wurde bei Ableitung einmal mit $^1/_{50}$ molek. KCl und dann mit dem Preßsaft des Apfels selbst die Differenz der elektromotorischen Kräfte bestimmt und gleich Null gefunden.

Bei Ableitung von derselben (unverletzten) Stelle des Apfels einmal mit Säure und dann mit KCl-Lösung dagegen ist die Differenz der elektromotorischen Kräfte 0,02 bis 0,03 Volt. Wenn also in dem Preßsaft eine hinreichend hohe Säurekonzentration wäre, so könnte ein negativer elektromotorischer Effekt gar nicht ausbleiben, aber es ist offenbar nur ein geringer Gehalt an schwacher Säure zugegen und auch dieser wird in seiner Wirkung durch die Gegenwart von Salzen beeinträchtigt.

---

[1]) Biochem. Zeitschr., 44, 303, 1912.

Um trotz dieser Widersprüche die Theorie aufrecht zu erhalten, wären neue komplizierte Annahmen nicht zu umgehen. Man könnte z. B. annehmen, daß die eigentlichen Zellen mit einer negativierenden Flüssigkeit gefüllt sind, daß sich dagegen zwischen den Zellen noch eine andere Flüssigkeit befindet, welche in den Preßsaft mit übergeht und verhindert, daß derselbe ein negatives Potential hervorruft. Dann ist es aber nicht zu verstehen, warum die Flüssigkeit zwischen den Zellen im Gewebe selbst nicht elektromotorisch wirksam sein soll. Man müßte dem Gewebe eine komplizierte Struktur zuschreiben; sicherlich wird dadurch die Hypothese von der negativen Wirkung eines Gewebesaftes nicht wahrscheinlicher.

3. Die Cremersche Nitrobenzolkette als Modell des Verletzungsstroms. Wie man sich das Zustandekommen des Verletzungsstroms durch Wechselwirkung von Membranen und wäßrigen Lösungen auch erklären möge, sicher ist, daß alle Erklärungsmöglichkeiten mit der spezifisch physikalischen Membrantheorie nichts zu tun haben. Ob man nach Haber die Wirkung der Membran auf eine Wirkung der Phasengrenze zurückführt oder ob man nach Cremer unterschiedliche Ionenbeweglichkeit innerhalb der Membran als Ursache annimmt, für die Verletzungsstromtheorie als solche ist dies gleichgültig. Obgleich die Habersche Theorie sich besser bestätigt hatte, so kann man also die Möglichkeit nicht abweisen, daß umgekehrt zur Erklärung des Verletzungsstroms die Cremersche Kette ein brauchbareres Modell abgibt. In der Tat bietet die Cremersche Kette:

NaCl-Lösung / Nitrobenzol mit Säure . . . . ohne Säure / NaCl-Lösung

neue Gesichtspunkte, die bisher nicht berücksichtigt worden sind. Sie unterscheidet sich prinzipiell von dem Verletzungsstrommodell Bernsteins u. a. dadurch, daß die stromerzeugende Asymmetrie in der wasserunmischbaren Phase, d. h. in der Membran selbst, liegt, während die wäßrigen Lösungen zu beiden Seiten der Membran identisch sind. Die Erkenntnis dieser neuen Möglichkeit, auf welche hier zum ersten Male hingewiesen wird, ist wichtig genug, um alle Folgerungen daraus zu prüfen.

4. Unterschied des Konzentrationseffekts an der natürlichen unversehrten Oberfläche des Apfels und an der durch Schnittverletzung blossgelegten Oberfläche. Durch Experimente an einer großen pflanzlichen Frucht läßt sich die Wahrscheinlichkeit dieser neuen Annahme erläutern. Die äußere Schale besteht aus einem Gemisch von Fettsäuren und höheren Alkoholen; deshalb zeigt sie einen erheblichen Konzentrationseffekt. Das

Gewebe innerhalb der Schale hat einen viel geringeren Säuregehalt, was sich dadurch kundtut, daß der Konzentrationseffekt an einem geschälten Apfel viel geringer ist.

Zum Beweis hierfür dienen die folgenden Messungen, bei denen der Konzentrationseffekt an einer verletzten und an einer unverletzten Stelle des Apfels verglichen werden. Die technische Ausführung dieser Versuche bietet nichts wesentlich Neues. Über die Messung des Konzentrationseffektes an einem unversehrten Apfel ist früher schon das Wesentliche gesagt worden (vgl. Fig. 6, S. 51). Nach Ausführung dieses Versuches wurde nun bei demselben Apfel auf der ganzen unteren Hälfte die äußere Haut (Kutikula) abgeschält, ohne irgend etwas von dem Fruchtfleisch des Apfels fortzuschneiden, und der Einfluß der Konzentrationsänderung auf die so bloßgelegte Oberfläche untersucht. Wir stellen die gemessenen Werte der verletzten und die der unverletzten Oberfläche zum Vergleich nebeneinander [1]:

Zeit in Min.	unverletzte Oberfläche		Lösung	Zeit in Min.	verletzte Oberfläche	
0 10	0,119 Volt 0,122 „	Mittel 0,120 Volt	$\frac{m}{1000}$ KCl	0 10	0,024 Volt 0,030 „	Mittel 0,027 Volt
0 10	0,065 Volt 0,070 „	Mittel 0,068 Volt	$\frac{m}{100}$ KCl	0 10	0,008 Volt 0,006 „	Mittel 0,007 Volt
0 17	0,020 Volt 0,023 „	0,022 Volt	$\frac{m}{10}$ KCl	0 17	0,008 Volt 0,014 „	Mittel 0,011 Volt
0 5	0,007 Volt 0,008 „	0,008 Volt	mol. KCl	0 5	0,020 Volt 0,020 „	0,020 Volt

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, daß der Konzentrationseffekt der verletzten Schale bedeutend geringer ist wie der der unverletzten; nämlich für das Intervall $^1/_{1000}$ / $^1/_{100}$ nur 0,020 Volt verglichen mit 0,052 Volt bei unverl., für $^1/_{100}$ / $^1/_{10}$ nur 0,018 Volt (bei unverl. 0,046 Volt) und für $^1/_{10}$ / $^1/_1$ nur 0,009 (statt 0,014 Volt beim unverletzten) [2].

[1]) Diese Versuche sind in anderem Zusammenhang und ohne die hier gegebene Deutung mitgeteilt in einer Abhandlung von Loeb und dem Verfasser (Biochem. Zeitschr., 41, 1 (1912).)

[2]) Aus dieser Tabelle kann man ferner ersehen, wie groß die unkontrollierbaren zeitlichen Schwankungen sind, denen die Messungen unterworfen sind; bei der verletzten Oberfläche ist die Konstanz weniger befriedigend. Man kann dies darauf zurückführen, daß bei dem bloßgelegten inneren Gewebe die Membranoberflächen nicht glatt sind und durch Kapillarkräfte Flüssigkeiten festhalten. Der Einwand, daß vielleicht

Der größere Konzentrationseffekt wird also nur durch eine dünne, oberflächliche Schicht hervorgebracht, die reich an Säuren ist; nach Entfernung derselben stößt man auf Schichten, die keinen so großen Konzentrationseffekt zeigen, offenbar weil sie weniger Säuren enthalten. Dies stimmt auch mit mikrochemischen Untersuchungen überein.

Das gleiche Verhalten zeigt auch die Cremersche Nitrobenzolkette; die säurehaltige Lösung zeigt so wie die oberflächlich äußere Schicht (Kutikula) einen größeren Konzentrationseffekt, die säurefreie Lösung einen kleineren Konzentrationseffekt, so wie die inneren Zellschichten. Die Kombination der sauren und nichtsauren „Öl"schichten produziert einen Strom. Eine ähnliche Kombination ist gegeben, wenn bei einem physiologischen Objekt von der äußeren, säurehaltigen Membran einerseits, und von der inneren, säurearmen (oder säurefreien) Membran andererseits, mit derselben Lösung abgeleitet wird. Die Analogie dieser Erscheinungen ist so weitgehend, daß sie als ein Beweis unserer Annahme angesehen werden kann.

5. Messung von Verletzungsströmen beim Apfel mit fortschreitender Aushöhlung; Einfluss der Schichtdicke. Für die Richtigkeit der Annahme, daß die Cremersche Nitrobenzolkette ein Modell des Verletzungsstromes

---

hierdurch allein der Unterschied des Konzentrationseffekts zustande kommt, ist indes nicht begründet, weil er auch bei langandauernder Benetzung bemerkbar ist.

Ferner zeigt die Tabelle die Größe des Verletzungsstroms bei Ableitung mit verschiedenen konzentrierten Salzlösungen an. Wie leicht zu verstehen, erscheint die Verletzungsstromkraft um so größer, je verdünnter die ableitenden Lösungen auf beiden Polen sind. In unserem Beispiel ist dieselbe

bei beiderseitiger Ableitung mit	$^1/_{1000}$	molek. KCl	0,093 Volt
„ „ „ „	$^1/_{100}$	„ „	0,061 „
„ „ „ „	$^1/_{10}$	„ „	0,033 „
„ „ „ „	$^1/_{1}$	„ „	0,028 „

Auch bei anderen pflanzlichen Objekten wurde die Abhängigkeit der Verletzungsstromstärke von der Konzentration der Ableitung (auf beiden Seiten gleichmäßig geändert) geprüft. Dabei zeigte sich in allen Fällen die gleiche Erscheinung: das Größerwerden des Verletzungsstroms mit zunehmender Verdünnung; in manchen Fällen ist bei den höchsten Konzentrationen die Richtung des Verletzungsstroms umgekehrt, so daß also die verletzte Stelle positiv ist; dies ist in der folgenden Tabelle durch ein — angedeutet.

	Zitrone	Apfel	Tomate	Hyazintenblatt
$^1/_1$ molek. KCl (beiderseits)	+ 0,030 Volt	+ 0,010 Volt	— 0,007 Volt	— 0,005 Volt
$^1/_{10}$ „ „ „	+ 0,033 „	+ 0,020 „	± 0,0 „	+ 0,025 „
$^1/_{100}$ „ „ „	+ 0,049 „	+ 0,054 „	+ 0,020 „	—

ist, lassen sich noch andere Beobachtungen anführen, so z. B. die Feststellung der Abhängigkeit des Verletzungsstroms eines Apfels von der Schichtdicke bei fortschreitender Aushöhlung. Dieser Versuch läßt sich mit einfachen Mitteln anstellen[1]).

Wie bei allen früheren Experimenten lag hierbei die untere unverletzte Stelle b des Apfels in einer Schale, die mit der Ableitungsflüssigkeit gefüllt war. An der oberen entgegengesetzten Stelle a wurde zuerst eine flache Verletzung angebracht und in diese Höhlung die andere (obere) Ableitungsflüssigkeit eingebracht, die mit der unteren identisch war, nämlich $^1/_{50}$ molek. KCl[2]). Dann wurde immer mehr von dem Apfel abgetragen — von oben angefangen —, wodurch die Verletzungsstelle immer näher an die untere unverletzte Stelle rückte. Schließlich wurde der Apfel gänzlich ausgehöhlt, so daß nichts mehr übrig blieb als die Rinde.

Dabei zeigte sich nun folgendes Verhalten: gleichgültig, ob die Höhlung tief oder flach ist, die Größe der Verletzungsstromkraft bleibt unverändert. Erst nachdem man das ganze Fruchtfleisch bis auf eine $^1/_4$ cm dicke Schicht abgetragen hat, sinkt die Kraft in einem wahrnehmbaren Betrage. Ist schließlich alles Fruchtfleisch bis zur inneren Seite der entgegengesetzten Schale entfernt, so sinkt die Kraft nahezu auf Null.

Zur Erläuterung diene das auf S. 138 abgedruckte Beispiel, das durch die nebenstehenden Skizzen veranschaulicht wird. (Die Ableitung geschah hierbei stets von den Stellen a und b.)

Dieser Versuch wurde mit wesentlich demselben Resultat wiederholt. Es ergab sich stets, daß erst dann eine Abnahme der Kraft bemerkbar wurde, wenn die Schnittfläche so nahe an die unverletzte Rinde herankam, daß die innere Ableitungsflüssigkeit bis an die Innenseite der unverletzten Schale herandringen konnte. Es folgt hieraus also, daß nur die äußere Schale in sehr dünner Schicht die säurereiche „Öl“phase dar-

[1]) Es ändert nichts an der Beweiskraft der folgenden Beobachtungen, daß sie in einem anderen Sinne interpretiert wurden, als sie zuerst beschrieben worden sind (siehe Loeb und Beutner, Biochem. Zeitschr., 44, 303 [1912]). In dieser Abhandlung war angenommen worden, daß „im unverletzten Apfel an der Innenschicht der Rinde und benachbarten Rinde und der benachbarten Zellen eine Schicht einer Lösung besteht, die eine Säure enthält oder eine Substanz, die elektromotorisch wie eine Säure wirkt“. Dies ist also eine Annahme von derselben Art, wie sie Bernstein u. a. gemacht haben. Die wahre Natur und die Bedeutung der Cremerschen Nitrobenzolkette und das Verhalten der Ketten mit zwei „Ölen“ waren uns noch nicht bekannt, als wir diese Untersuchungen ausführten.

[2]) Dies ist auch nahezu die Konzentration des Fruchtsaftes, wie durch Leitfähigkeitsmessungen festgestellt wurde.

Beispiel:

a, b

Unverletzter Apfel gemessen . . . . 0,001 Volt (praktisch gleich Null).

a −, b +

Oben kreisförmiges Stück der Epidermis mit ca. $^1/_2$ cm Radius entfernt . . . . 0,041 Volt (Verletzungsstrom).

a −, b +

In die verletzte Stelle ein 1 cm tiefes Loch gemacht . 0,037 Volt.

a −, b +

Unterhalb des Loches ein $1^1/_2$ cm tiefes Segment des Apfels abgetragen und von der neuen oberen Schichtfläche abgeleitet . 0,040 Volt.

a −, b +

Neuer Schnitt durch das Zentrum des Apfels, die obere Hälfte des Apfels entfernt und von der neuen oberen Schnittfläche abgeleitet 0,039 Volt, nach 6 Minuten . . . . 0,040 Volt.

a −, b +

Eine weitere Schicht des Apfels von oben abgetragen und Mark konzentrisch mit der unteren Rinde entfernt . . . . . 0,040 Volt, nach 9 Minuten . . . . 0,038 Volt.

a −, b +

Weitere Schicht konzentrisch mit Rinde abgetragen, so daß die obere Schnittfläche nur $^1/_4$ cm über der Rinde liegt 0,020 Volt. (Nach 8 Minuten ebenso.)

Absinken des Verletzungsstromes!

a −, b +

Reste des Markes entfernt, so daß eine Kugelschale übrig ist, die wesentlich nur aus Rinde besteht . . . . 0,008 Volt, nach 4 Minuten . . . . 0,009 Volt, nach 11 Minuten . . . . 0,011 Volt.

stellt, während das gesamte innere Gewebe säurearme „Öl“phasen (resp. Membranen) enthält.

Die Dicke der Fruchtfleischschicht ist also ohne Einfluß auf die Stromkraft; in der Cremerschen Nitrobenzolkette ist dies ebenfalls der Fall. Die Ausdehnung der säurefreien Nitrobenzolschicht ist ohne Einfluß auf die Kraft der Kette, es ist gleichgültig, ob man den Schenkel des U-Rohres, der damit gefüllt ist, verkürzt oder verlängert. Dagegen ist es eine Bedingung für das Zustandekommen der Kraft, daß die Schicht

an keiner Stelle durchbrochen wird; offenbar tritt dies bei dem eben beschriebenen Versuch am Apfel ein, wenn nur noch ca. $^1/_4$ cm Schichtdicke des Fruchtfleisches an der Schale übrig gelassen worden ist; dann liegt also die Kette vor

KCl-Lösung / Kutikula / KCl-Lösung,

welche symmetrisch und daher stromlos ist.

Keinesfalls können diese Beobachtungen durch die Annahme gedeutet werden, daß die äußere Fruchtschale durch weitgehendes Aushöhlen durchbrochen ist, so daß also die beiden ableitenden Lösungen, die innere und die äußere, durch die Schale hindurch kommunizieren. Die äußere Fruchtschale zeigt nämlich unverändert denselben Konzentrationseffekt, gleichgültig, ob noch Fruchtfleisch dahinter sitzt oder nicht; hierfür folgendes Beispiel: Ein bis zur Rinde ausgehöhlter Apfel wurde innen und außen mit $^1/_{10}$ molek. KCl-Lösung abgeleitet. Der Verletzungsstrom betrug nur noch 0,015 Volt; die äußere Lösung wurde nun durch verdünntere KCl-Lösungen ersetzt; dabei stieg die Kraft genau wie bei einem vollen Apfel, nämlich:

bei	$^1/_{50}$	molek.	KCl-Lösung	auf	0,046	Volt,	also	um	0,031 Volt
„	$^1/_{250}$	„	„	„	0,080	„	„	„	0,034 „
„	$^1/_{1250}$	„	„	„	0,111	„	„	„	0,031 „
			im ganzen von $^1/_{10}$ bis $^1/_{1250}$				also	um	0,096 Volt

und kam nahezu auf den ursprünglichen Wert zurück (nämlich 0,011 Volt), als wieder $^1/_{10}$ molek. KCl angebracht wurde, was man also als vollkommene Reversibilität bezeichnen muß. Hiermit ist erwiesen, daß die Kutikula durch das Aushöhlen in dem Stromkreis, welcher den Verletzungsstrom hervorbringt, nicht ausgeschaltet wird. —

Inwieweit sich diese Beobachtungen an pflanzlichen Objekten auch auf tierische Organe übertragen lassen, bleibt noch zu untersuchen. Möglicherweise ist bei manchen physiologischen Objekten der Verletzungsstrom nicht auf eine Kette mit einer säurefreien und einer säurehaltigen Membran zurückzuführen, sondern auf eine Kette mit zwei Membranen, deren Verschiedenheit in noch etwas anderem besteht; es war ja schon erwiesen, daß verschiedene Azidität der beiden „Öle“ nicht die einzige Bedingung für das Zustandekommen der elektromotorischen Kraft einer Kette mit zwei „Ölen“ ist (vgl. oben S. 124).

6. Einfluss von Schnitten quer durch den Apfel auf die elektromotorische Kraft. Man kann die Beziehungen zwischen Verletzungsstrom und Schichtdicke auch durch einen etwas abgeänderten Versuch, der aber im Grunde auf dasselbe hinauskommt, illustrieren.

Ein Apfel wird in der Mitte durchgeschnitten, die beiden Hälften wieder aufeinandergelegt und nun der Strom gemessen, indem von zwei Stellen abgeleitet wird, deren Verbindungslinie senkrecht zur Schnittfläche liegt (vgl. Fig. 14, I). Daß unter diesen Umständen Stromlosigkeit herrscht, ist selbstverständlich, da die Anordnung symmetrisch ist. Aber auch wenn die Schnittfläche nicht in der Mitte des Apfels angebracht wird, sondern nach oben oder unten verschoben erscheint, wie z. B. in Fig. 14, II, tritt keine elektromotorische Kraft auf. Der Grund hierfür ist nach dem, was früher erklärt wurde, zu verstehen. Die beiden Apfelhälften werden dadurch, daß sie auf-

einandergelegt werden, gegeneinandergeschaltet; die Verletzungsströme, welche sie hervorbringen, heben sich gegenseitig auf. Da nun die Kraft des einzelnen abgeschnittenen Teiles auch dann dieselbe ist, wenn die Teile nicht gleich groß sind, so ist elektrisch auch dann noch Symmetrie vorhanden, wenn die Schnittfläche nicht in der Mitte liegt. Man kann die Schnittfläche so weit nach dem einen Pol verschieben, daß sie nur noch 1 cm unter der Kuppe liegt. Nach Wiederzusammenfügen der sehr ungleichen Abschnitte ergibt sich auch dann noch Stromlosigkeit; also der nur 1 cm breite Apfelteil erzeugt noch den vollen Verletzungsstrom.

Erst wenn man die Ungleichheit der Teile noch weiter treibt, indem man 0,6 cm unter der Kuppe durchschneidet, ist auch die elektrische Symmetrie gestört. Dieses kleine abgeschnittene Stückchen gibt keinen Verletzungsstrom mehr; nach Zusammenfügen ist also das Ganze nun nicht stromlos, sondern ergibt 0,038 Volt, was als Verletzungstrom des weitaus grösseren Apfelteils anzusehen ist. Vgl. Fig. 14, III.

Fig. 14.

7. Elektromotorische Wirkung einer Quetschung der Oberfläche des Apfels [1]). Wenn wir mit dem Finger auf die Oberfläche des Apfels drücken und dann mit identischen Salzlösungen von der gequetschten und von einer nicht gequetschten Stelle der Rinde ableiten, so finden wir, daß die gequetschte Stelle sich negativ zu der nicht gequetschten verhält.

Es wurde z. B. in einem Falle folgendes beobachtet: Zunächst wurde zur Kontrolle von zwei unversehrten Stellen der Oberfläche mit identischen Lösungen abgeleitet und eine verschwindend kleine Kraft, 0,001 Volt, beobachtet. Dann wurde die eine Ableitungsstelle mit dem Finger gedrückt, so daß eine bleibende geringe Deformation eintrat; die andere Ableitungsstelle blieb unverändert; dabei ergab sich bei Ableitung mit denselben Lösungen eine Kraft von 0,044 Volt im entgegengesetzten Sinne, die Gesamtänderung war also 0,045 Volt und die gequetschte Stelle negativ. Bei einem Versuch gleicher Art an einem anderen Apfel ergab sich eine Gesamtänderung von 0,056 bis 0,066 Volt im gleichen Sinne.

Die Quetschung wirkt also nach Richtung und Größenordnung der Kraftänderung wie eine Verletzung. — Indes wird das elektromotorische Verhalten der Rinde durch eine solche Quetschung nicht beeinflußt,

[1]) Auch dieser Versuch ist in der Abhandlung von Loeb und dem Verf. (Biochem. Zeitschr. 44, 303 [1912]) beschrieben und ist damals von uns anders gedeutet worden.

denn die zerdrückte Stelle zeigt einen Konzentrationseffekt von gleicher Größe und Richtung wie ein intakter Apfel.

Folgendes Beispiel möge genügen: Die Ableitungsflüssigkeit an der nicht gedrückten Stelle blieb konstant, die an der gequetschten wurde variiert und dabei folgende Änderung der elektromotorischen Kräfte festgestellt:

$^1/_{10}$ auf $^1/_{100}$ KCl . . .	0,048 Volt
$^1/_{100}$ " $^1/_{1000}$ " . . .	0,048 "
Gesamtänderung also . .	0,096 Volt

genau wie bei einem unversehrten Apfel.

Der Konzentrationseffekt wird also durch den geringen Druck beim Quetschen nicht geändert; die harte und elastische äußere Schale, die Kutikula, wird dadurch nicht durchbrochen, sondern ist unverändert im Stromweg eingeschaltet.

Worin besteht nun aber die Veränderung, die die Negativität der gequetschten Stelle bedingt? Nach der Auffassung des Verletzungsstroms, die oben entwickelt wurde, läßt sich folgende Antwort finden. Durch den leichten Druck mit dem Finger wird nur die Zellenschicht des Fruchtfleisches, die der Kutikula innen anliegt, zerdrückt. Hierdurch wird der direkte elektrische Kontakt zwischen Kutikula und den Membranen des Fruchtfleisches unterbrochen, indem ein Erguß von Fruchtsaft dazwischen stattfindet. Es wird also eine wäßrige Lösung zwischen die beiden Membranen geschoben. Durch diese Einschaltung ändert sich die elektromotorische Gesamtkraft notwendigerweise so, daß eine Negativität der gequetschten Stelle zustande kommt.

Zur näheren Erläuterung betrachten wir die Wirkung des Quetschens an einem (durchgeschnittenen) Apfelfragment. Bei mikroskopischer Beobachtung ist deutlich zu erkennen, daß an der unversehrten, nicht gepreßten Rinde das Fruchtfleisch angewachsen ist, d. h. also daß die Membran der Fruchtfleischzellen in direkter Berührung mit der Membran der Kutikula steht. Der Vergleich mit der Cremerschen Nitrobenzolkette ist somit in allen Einzelheiten vollkommen: eine säurehaltige Membran (resp. „Öl"), nämlich die Kutikula, steht in direkter Berührung mit einer säurearmen Zellfleischmembran; der wäßrige Saft des Fruchtfleisches ist elektrisch ausgeschaltet, da er ganz in Zellen eingeschlossen, von Fruchtfleischmembran umgeben ist.

Wird nun durch Quetschung der Kutikula ein Teil des nach außen zu liegenden Fruchtfleisches zerdrückt, so wird diese Struktur zerstört, was einer elektrischen Umschaltung gleichkommt. Die Zellen werden aufgedrückt, der Zellsaft strömt aus und ergießt sich

zwischen Kutikula und die noch nicht beschädigte Zellmasse. In dem frei gewordenen Zellsaft schwimmen Fetzen der zerstörten Zellmembranen, welche nunmehr elektrisch wirkungslos sind.

Während also *vor* der Quetschung das Gewebestück durch die Anordnung dargestellt war:

+ Ableitende Lösung	Säurehaltige Membran (Kutikula)	Säurearme Membran (Fruchtfleisch)	Ableitende Lösung —

ist *nach* der Quetschung dasselbe Gewebestück

Ableitende Lösung	Säurehaltige Membran (Kutikula)	Zellsaft	Säurefreie Membran (Fruchtfleisch)	Ableitende Lösung

(Grenzflächen: 1, 2, 3, 4)

Vor der Quetschung ist das System der Cremerschen Kette analog, *nach* der Quetschung indes *nicht* mehr; vielmehr liegt jetzt ein System vor, welches symmetrisch und daher stromlos ist, sofern Zellsaft und ableitende Lösung annähernd gleich konzentriert sind, denn die elektromotorischen Teilkräfte bei 1 und 2 resp. bei 3 und 4 sind dann gleich und entgegengesetzt[1]), vgl. Fig. 15 auf S. 143.

Hieraus folgt, daß Quetschung wie eine Verletzung wirkt. Deshalb muß bei einem äußerlich unverletzten Apfel die Quetschung Negativität hervorrufen.

Für die Alterationstheorie alten Stils wäre die Feststellung, daß Quetschung und Verletzung gleich wirken, selbstverständlich; ist doch eine Quetschung als eine gewaltsame Schädigung des Gewebes zu betrachten, welche nach dieser Theorie wie jede andere Verletzung negativ sein muß. Mit einer solchen Erklärung ist aber kaum viel gewonnen. Wie viel weiter in die wahren Einzelheiten der Vorgänge führt die systematische Beobachtung auf experimenteller Grundlage!

8. Zusammenfassung. *Die übereinstimmenden Beobachtungen bei diesen verschiedenartigen Experimenten erheben unsere Hypothese zur Gewißheit; die Ursache des Verletzungsstromes ist nicht auf die Wirkung eines unbekannten besonders zusammengesetzten Saftes in oder zwischen den Zellen zurückzuführen, sondern auf eine Verschiedenheit der Zusammen-*

[1]) Wenn Zellsaft und ableitende Lösung nicht gleich konzentriert sind, so ist die Kraft dieser Kette offenbar gleich der Differenz der Konzentrationseffekte an säurehaltiger und säurearmer Membran. Wie gezeigt, hat die säurehaltige Membran einen größeren Konzentrationseffekt; diese Differenz ist indessen nicht sehr erheblich.

Fig. 15.

Schematische Darstellung des Quetschversuchs.

I.

− zur Elektrode 0,05 Volt + zur Elektr. ob. Abltg. unt. Ableitg.

Schematische Darstellung eines Apfelfragments, das den normalen Verletzungsstrom zeigt. Die Zellmembranen des Fruchtfleisches (schraffiert markiert) sind unverletzt und schließen den Zellsaft ein, der deshalb elektromotorisch unwirksam ist. Die äußere säurehaltige Membran (punktiert markiert) steht mit der inneren in direktem Zusammenhang (elektrisch. Kontakt).

II.

+ 0,1 Volt − zur Elektrode zur Elektrode

Schematische Darstellung der Cremerschen Nitrobenzolkette; säurehaltige „Öl“phase punktiert markiert; säurearme „Öl“phase gestrichelt markiert; beide in elektrischem Kontakt, über beiden zwei identische Salzlösungen zur Ableitung. Diese Anordnung stellt den elektrischen Zustand d. Apfelfragments vollkommen dar und erklärt das Zustandekommen des Verletzungsstromes.

III.

± zur Elektrode ← 0,0 Volt → ∓ zur Elektr. ob. Abltg. unt. Ableitg.

Schematische Darstellung der Quetschwirkung. Die harte und elastische äußere Rinde ist nicht durchbrochen, wohl aber die inneren Membranen teilweise zerstört; der Zusammenhang zwischen beiden ist durch den Erguß des Zellsaftes unterbrochen.

IV.

± 0,0 Volt ∓ zur Elektrode zur Elektrode

Schematische Darstellung einer „Öl“-kette, welche ein Modell des gequetschten Apfelfragments darstellt. Die elektromotorische Kraft sinkt dadurch auf Null, genau so wie durch den Zellsafterguß infolge Quetschung die elektromotorische Kraft des Pflanzenteils geändert wird.

setzung der Membranen selbst. Es gibt eine äußere, säurehaltige und eine innere säurefreie (oder säureärmere) Membran; diese berühren sich direkt, weil sie zusammengewachsen sind; hiermit ist eine wesentliche Bedingung für das Zustandekommen des Verletzungsstromes gegeben, denn es ist damit gezeigt, daß ein verletztes Gewebestück eine Anordnung darstellt, die der Cremerschen Nitrobenzolkette analog ist.

Wir wiederholen summarisch alle Beobachtungen, die für diese Auffassung sprechen:

1. Der Einfluß wäßriger Konzentrationsänderungen auf die elektromotorische Kraft ist auf der natürlichen unversehrten Oberfläche erheblich größer als auf einer durch Schnittverletzung bloßgelegten Oberfläche. Hieraus ist zu folgern, daß die äußere Membran säurehaltiger als die innere ist.

2. Die Dicke der Schicht des inneren Gewebes ist ohne Einfluß auf die Verletzungsstromkraft; für das Zustandekommen des Verletzungsstromes ist es nur Bedingung, daß zwei verschieden zusammengesetzte Membranen in der Strombahn eingeschaltet sind, gleichgültig in welcher Schichtdicke. Durch Experimente an einem Apfel läßt sich dies nachweisen.

3. Ferner läßt sich an einem Apfel die eigentümliche elektromotorische Wirkung einer oberflächlichen Quetschung beobachten, welche ein weiteres Hilfsmittel zur Aufklärung der elektrischen Funktionen der verschiedenen Zellschichten ist. Eine nichtgequetschte Stelle ist elektrisch negativ, ohne indes eine Änderung des Konzentrationseffektes zu zeigen, wie die durch Schnittverletzung bloßgelegte Oberfläche; dies ist verständlich, wenn man die Tatsache berücksichtigt, daß durch Quetschung ein Erguß des Zellsaftes zwischen Kutikula und Fruchtfleisch stattfindet, so daß diese nun nicht mehr in direktem elektrischen Kontakt stehen. Es läßt sich zeigen, daß eine solche Dazwischenschaltung einer wäßrigen Lösung auch bei dem Modell (Cremersche Nitrobenzolkette) die gleiche Wirkung hervorrufen muß.

Nachtrag.

Versuche über den Konzentrationseffekt mit wasserlöslichen Substanzen.

Vorbemerkung des Verfassers: Nach Abschluß der Niederschrift dieses Buches haben sich die Verhältnisse so gestaltet, daß ich die jahrelang unterbrochene Korrespondenz mit Mitgliedern des Rockefeller-Instituts wieder aufnehmen konnte. Auf die Nachricht von der Herausgabe der vorliegenden kleinen Schrift hat Prof. Loeb mir seine Zustimmung freundlichst mitgeteilt. Ferner war er so freundlich, mich auf zwei Abhandlungen von Rohonyi hinzuweisen, die im Anfang des Krieges in der Biochemischen Zeitschrift (Bd. 66, S. 231 und 248) erschienen und meiner Aufmerksamkeit bisher entgangen sind. Besonders die zweite Abhandlung wirft neue bemerkenswerte Gesichtspunkte auf; es lohnt sich hierauf näher einzugehen.

I. Nachahmung des Konzentrationseffekts mit wasserlöslichen Substanzen. Bei allen vorstehend beschriebenen Versuchen sind nur wasserunmischbare organische Flüssigkeiten zur Nachahmung der elektromotorischen Eigenschaften des Gewebes in Betracht gezogen; nach den schlechten Erfahrungen der alten Physiologen (Du Bois-Reymond und spätere) mußte angenommen werden, daß sich mit Systemen aus nur wäßrigen Lösungen unbefriedigende Resultate ergeben würden. Wie man als Schlußfolgerung zahlreicher erfolgloser Experimente feststellen kann, gelingt es mit rein wäßrigen Lösungen nicht, die für das Gewebe charakteristischen elektromotorischen Eigenschaften zu reproduzieren. Allerdings waren den alten Physiologen auch die speziellen elektromotorischen Eigenschaften des Gewebes nicht bekannt, wie z. B. der Konzentrationseffekt, weil man über gesetzmäßige Beziehungen zwischen Konzentration und elektromotorischer Kraft damals überhaupt wenig Erfahrung besaß.

Es wäre also von Interesse, nachzuprüfen, ob und inwieweit der Konzentrationseffekt auch mit wasserlöslichen Substanzen nachgeahmt werden kann; dies hat Rohonyi experimentell untersucht; aus seinen Mitteilungen in der Biochem. Zeitschr.[1]) ist folgendes zu entnehmen:

Die Versuchsanordnung könnte ähnlich der von uns beschriebenen sein. Man könnte in dem Apparat, der auf Fig. 5 (S. 24) wiedergegeben ist, anstelle des „Öls“ eine wäßrige Lösung einfüllen, welche durch Zusatz von Gelatine o. ä. steif gemacht

[1]) Bd. 66, 248.

werden könnte, so daß sie nicht ausfließt. Rohonyi wählt eine etwas andere Anordnung: jede der Lösungen, aus welchen sich die Kette zusammensetzt, wird in ein Becherglas gefüllt; die Bechergläser werden untereinander durch feuchte Wollfäden verbunden.

Die wichtigsten Zahlen, welche Rohonyi mitteilt, sind am Ende dieses Nachtrags in einer Tabelle zusammengestellt.

Das Gesamtergebnis der Versuche muß vorwegnehmend als ein durchaus negatives bezeichnet werden. Es gelingt nicht, mit rein wäßrigen Lösungen einen Konzentrationseffekt so zu reproduzieren, wie ihn das Gewebe zeigt. Wenn Rohonyi behauptet, daß die Nachahmung gelungen sei, so ist dem zu entgegnen, daß er wichtige Eigenschaften des Gewebes ganz außer Betracht gelassen hat.

2. Die Grössenordnung des Konzentrationseffekts der wässrigen Ketten ist nicht hinreichend, um mit dem von Pflanzenteilen verglichen zu werden.

Beispielsweise findet Rohonyi bei Verwendung von Milchsäure (0,2 molekular) als unveränderlicher wäßriger Elektrolyt und KCl als variabler für das Intervall von $^1/_1$ bis $^1/_{1280}$ molekul. 0,048 Volt (vgl. Tabelle am Schluß). Bei einem Blatt kann dagegen der Konzentrationseffekt für das (kleinere) Intervall von $^1/_2$ bis $^1/_{1250}$ molek. KCl 0,095 resp. 0,100 Volt betragen, also erheblich mehr (vgl. Tabellen auf S. 64) und dies konnte auch mit einer ölsäurehaltigen Mischung erreicht und sogar etwas überschritten werden, indem von $^1/_2$ bis $^1/_{1250}$ molekularer KCl-Lösung eine Differenz von 0,120 Volt beobachtet wurde.

Um sämtliche Versuchsdaten Rohonyis mit den oben auf S. 62 ff. beschriebenen zu vergleichen, müssen sie auf die gleichen Intervalle umgerechnet werden; dies ist durch graphische und rechnerische Inter- und Extrapolation durchgeführt worden und das Ergebnis in der letzten Tabelle am Schluß mitgeteilt. Man ersieht hieraus, daß nur Salzsäure in der beträchtlichen Konzentration, wie Rohonyi sie anwendet, einen beinahe so hohen Konzentrationseffekt wie Gewebe hervorrufen kann; aber gerade eine freie starke Säure nimmt in elektrischer Hinsicht eine Sonderstellung ein wegen der stark unterschiedlichen Beweglichkeit ihrer positiven und negativen Ionen. In Geweben kommen freie Säure in so hoher Konzentration nicht vor.

Übrigens verwendet Rohonyi auch Milchsäure in sehr hoher Konzentration, trotzdem behauptet er am Schluß seiner Mitteilung: „Es genügt die Annahme, daß die Plasmahaut ..... Elektrolyte von Säurenatur in Spuren adsorbiert enthält.“ Durch die Versuche ist jedenfalls der Beweis hierfür nicht erbracht. Es werden durchaus nicht Spuren verwendet, sondern erhebliche Mengen und von Adsorption ist bei den Experimenten überhaupt nicht die Rede.

3. Die mangelhafte Konstanz der Kräfte bei den wässrigen Ketten. Wie die Messungen auf S. 62 ff. zeigen, ist bei vielen physiologischen Objekten, ganz besonders bei tierischen, der Konzentrationseffekt erheblich geringer, als bei der Kutikula grüner Pflanzen. Zweifellos würde die Größenordnung der Zahlen, die Rohonyi angibt, in allen solchen Fällen genügen. Schwerwiegender ist aber das Bedenken, daß die Werte, wie Rohonyi selbst angibt, nicht konstant sind. Er sagt diesbezüglich (S. 251): „Der im Moment des Stromschlusses gemessene Wert der elektromotorischen Kraft war natürlich nicht konstant, sondern sank fortwährend zuerst rasch, später langsamer. Die Ursache hiervon ist die gegenseitige Diffusion der sich berührenden Elektrolytlösungen, wodurch ihre ursprüngliche Konzentration sich ändert. Dieser Umstand war hauptsächlich in den Fällen störend, wo an der Stelle der variablen Lösung verdünnte Lösungen standen. Darum führte ich die Messungen womöglich rasch aus und nahm den zuerst gemessenen maximalen Wert". (Auch dieser maximale Wert war aber noch nicht so hoch, daß die elektromotorischen Eigenschaften aller Gewebe damit nachgeahmt werden konnten.)

Das Sinken der Kraft kennzeichnet den entscheidenden Unterschied gegenüber dem, was man z. B. bei Pflanzenteilen beobachtet. Die Tabelle auf S. 135 zeigt, daß die Kutikula völlig konstante Werte ergibt. An der unverletzten Oberfläche des Pflanzenteils wurde innerhalb von 10 bis 17 Minuten nie ein Absinken beobachtet, eher ein ganz geringes Ansteigen (was aber auf Ablesungsfehler oder zufällige Nebenerscheinungen zurückzuführen ist).

Der mit „Ölen" künstlich nachgeahmte Konzentrationseffekt ist genau ebenso konstant. Hierfür möchte ich nur eine Versuchsreihe als Beweis anführen aus meiner Veröffentlichung in der Zeitschrift für Elektrochemie im Jahre 1912 (Bd. 19, 319)[1]. Diese Versuchsreihe wurde mit dem Apparat gemäß Fig. 5 (S. 24) durchgeführt, in der Hakenröhre befand sich Salizylaldehyd, gesättigt an Salizylsäure.

Salizylaldehyd gesätt. an Salizylsäure / KCl in Wasser variabler Konzentration

Zeit in Minuten	Konzentration der KCl-Lösung	Elektromotorische Kraft
0	$^1/_{10}$ molekul.	0,012 Volt
1	$^1/_{10}$ „	0,013 „
3	$^1/_{50}$ „	0,037 „
4	$^1/_{50}$ „	0,037 „
7	$^1/_{250}$ „	0,062 „
9	$^1/_{250}$ „	0,062 „

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 19, 325.

Zeit in Minuten	Konzentration der KCl-Lösung	Elektromotorische Kraft
11	$^1/_{1250}$ molekul.	0,096 Volt
12	$^1/_{1250}$ „	0,096 „
17	$^1/_{6250}$ „	0,137 „
19	$^1/_{6250}$ „	0,137 „
20	$^1/_{1250}$ „	0,096 „
23	$^1/_{1250}$ „	0,095 „
26*	$^1/_{250}$ „	**0,061** „
bis **73***	$^1/_{250}$ „	**0,060** „
78	$^1/_{50}$ „	0,032 „
81	$^1/_{50}$ „	0,031 „
84	$^1/_{10}$ „	0,007 „
86	$^1/_{10}$ „	0,007 „
88	$^1/_2$ „	— 0,014 „
90	$^1/_2$ „	— 0,014 „
95	$^5/_2$ „	— 0,032 „
97	$^5/_2$ „	— 0,033 „
103	$^1/_2$ „	— 0,015 „
104	$^1/_2$ „	— 0,015 „
107	$^1/_{10}$ „	+ 0,007 „
108	$^1/_{10}$ „	+ 0,007 „

Wie ersichtlich ist der Konzentrationseffekt völlig konstant. Die Schwankungen betragen höchstens 0,001 Volt, was durchaus innerhalb der Genauigkeit der Ablesung liegt. Um den Versuch nicht allzu lange auszudehnen, wurde im allgemeinen die Beobachtungsdauer auf 1 bis 3 Minuten für jede einzelne Messung beschränkt; nur in einem Falle (siehe *) betrug sie $^3/_4$ Stunden, aber auch in dieser relativ langen Zeit änderte sich die Kraft nur um 0,001 Volt, war also praktisch völlig konstant.

Auch alle anderen „Öle“, mit welchen derartige Versuchsreihen gemäß den Tabellen auf S. 65, 66 und 67 durchgeführt wurden, zeigen genau die gleiche Konstanz. Die Nachahmung der biologischen Eigentümlichkeit ist also auch in dieser Hinsicht vollkommen.

Für die Reversibilität der elektromotorischen Kräfte, wie sie auf S. 54 für Pflanzenschale, auf S. 57 für „Öle“ beschrieben worden ist, ist die zeitliche Konstanz selbstverständliche Voraussetzung; dieser Punkt war deshalb oben nicht besonders eingehend hervorgehoben worden.

Weder eine solche Konstanz, noch die Reversibilität kann bei wäßrigen Ketten beobachtet werden, und zwar aus naheliegenden Gründen, wie Rohonyi angibt, wegen der Diffusion.

In den Schlußfolgerungen, die Rohonyi aus seinen Versuchen zieht, wird versucht, diesen Unterschied irgendwie zu deuten, was aber nur zu Widersprüchen führt. Rohonyi schreibt (S. 256): „Wir sind nicht gezwungen, die Plasmahaut als Lipoidphase zu betrachten . . ., wir kommen vollständig mit der Hypothese aus, daß die Plasmahaut in Spuren Elektrolyte von Säurenatur gelöst oder adsorbiert enthält,

sonstige Salze aber nicht und solche auch nicht aus einer angrenzenden Lösung aufnimmt."

Man möchte fragen, welche Umstände die Plasmahaut an der Salzaufnahme hindern sollen, wenn sie nicht lipoid ist, d. h. sich mit Salzlösungen ebenso mischen läßt, wie z. B. Salzsäure.

Man kann die eigentümliche Ideenkombination dieser Theorie nur verstehen, wenn man sie als Ausfluß vitalistischer Anschauungen ansieht. Rohonyi schreibt noch folgendes: „Die wichtigste Beschaffenheit der Plasmahaut in dieser von mir entworfenen Theorie des bioelektrischen Potentials ist ihre Elektrolytfreiheit. Sobald die Plasmahaut Ionen in beträchtlicher Menge enthält oder aus der wäßrigen Salzlösung aufnimmt, muß das bioelektrische Potential abnehmen." Wenn die Plasmahaut keine Salze aufnimmt, so kann sie einer wäßrigen Säurelösung, welche dies sehr stark tut, nicht ähneln. „Öl"phasen (oder Lipoidphasen) dagegen nehmen kein Salz auf (oder nur Spuren); hier wäre also eine Analogie gegeben. Aber dies eben lehnt Rohonyi strikt ab. Auf Grund einer geheimnisvollen Vitalität o. ä. wird also angenommen: 1. daß die Plasmahaut nicht lipoid ist, d. h. mit Salzlösung völlig mischbar ist, also auch Salze stark aufnimmt, 2. daß Salze doch nicht eindringen. Wenn es sich um gewöhnliche leblose Objekte handeln würde, so würde man einen solchen Widerspruch als unerträglich empfinden; da aber Lebenserscheinungen mit im Spiel sind, darf es immerhin als Theorie bezeichnet werden!

Rohonyi legt der Tatsache besonderen Wert bei, daß bei den wäßrigen Ketten die Konzentrationswirkung im Gebiet der kleinsten Konzentrationen am größten ist. Dasselbe beobachtet man bei pflanzlichen und tierischen Objekten (vgl. Tabellen auf S. 63 ff.). Diese Übereinstimmung spezieller Art berechtigt natürlich nicht, über den Mangel an Analogie hinwegzusehen, den man bezüglich der Konstanz und der Größenordnung beobachtet.

4. Rohonyis Beobachtungen an einer $CuFeCy_6$-Niederschlagsmembran. In einer anderen Abhandlung[1]) bespricht Rohonyi die elektromotorischen Wirkungen einer $CuFeCy_6$-Niederschlagsmembran und beschreibt folgenden Versuch: Eine K_4FeCy_6- und eine $CuSO_4$-Lösung werden zunächst in ähnlicher Weise zu einer Kettenanordnung zusammengefügt, wie es auf S. 108, Fig. 10 beschrieben ist. Dann wird eine andere Kette mit den gleichen Lösungen zusammengestellt, wobei eine Schicht von reinem Wasser zwischen $CuSO_4$ und K_4FeCy_6 geschaltet wird. Beide Male wird dieselbe Kraft beobachtet. Die Niederschlagsmembran wirkt also bei diesem Versuch ebenso wie eine Schicht reinen Wassers; die Membrankette könnte also ebenso wie eine rein wäßrige Kette berechnet werden. Ob aber alle elektromotorischen Eigenschaften der Niederschlagsmembran sich mit einer Wasserschicht nachahmen lassen, ist noch zweifelhaft. In dieser Hinsicht müßte eine weitere experimentelle Aufklärung angestrebt werden.

[1]) Biochem. Zeitschr. 66, 231 (1914).

Tabellen.

Messungen von Flüssigkeitsketten nach Rohonyi:

a) 0,2 molek. Milchsäure als konst. Lösung, KCl als variable Lösung (beide verbunden durch einen feuchten Wollfaden):

Konzentration der KCl-Lösung	Elektromot. Kraft
$^1/_1$ molek. KCl	0,0 Volt
$^1/_{10}$ „ „	0,0 „
$^1/_{20}$ „ „	0,004 „
$^1/_{40}$ „ „	0,007 „
$^1/_{80}$ „ „	0,013 „
$^1/_{160}$ „ „	0,020 „
$^1/_{320}$ „ „	0,030 „
$^1/_{640}$ „ „	0,040 „
$^1/_{1280}$ „ „	0,048 „
$^1/_{2560}$ „ „	0,062 „

b) $^1/_{10}$ molek. K_4FeCy_6 als konst. Elektrolyt, KCl als variable Lösung:

Konzentration der KCl-Lösung	Elektromot. Kraft
$^1/_1$ molek. KCl	— 0,020 Volt
$^1/_2$ „ „	— 0,013 „
$^1/_4$ „ „	— 0,007 „
$^1/_{10}$ „ „	0,0 „
$^1/_{20}$ „ „	+ 0,007 „
$^1/_{40}$ „ „	+ 0,015 „
$^1/_{80}$ „ „	+ 0,023 „
$^1/_{160}$ „ „	+ 0,027 „
$^1/_{320}$ „ „	+ 0,034 „
$^1/_{640}$ „ „	+ 0,038 „
$^1/_{1280}$ „ „	+ 0,043 „

	c) Dieselben Elektrolyte wie sub a (Verbindung der Bechergläser jedoch durch Kolod.-Membran):	d) Konstanter Elektrolyt: $^1/_{500}$ molek. HCl-Lösung	e) Konstanter Elektrolyt: $^1/_{100}$ molek. KOH-Lösung
		Variabler Elektrolyt: KCl-Lösung	
$^1/_1$ molek. KCl	— 0,016 Volt	— 0,035 Volt	— 0,010 Volt
$^1/_2$ „ „	— 0,016 „	— 0,034 „	— 0,012 „
$^1/_{10}$ „ „	— 0,007 „	— 0,028 „	— 0,012 „
$^1/_{50}$ „ „	+ 0,005 „	— 0,012 „	— 0,002 „
$^1/_{100}$ „ „	+ 0,010 „	— 0,002 „	+ 0,006 „
$^1/_{200}$ „ „	+ 0,017 „	+ 0,012 „	+ 0,016 „
$^1/_{400}$ „ „	+ 0,032 „	+ 0,022 „	+ 0,027 „
$^1/_{800}$ „ „	+ 0,046 „	+ 0,032 „	+ 0,043 „

Vergleich der obigen Messungen mit dem Konzentrationseffekt an Pflanzenteilen und „Ölen“:

	Pflanzenteile		„Öle“		Wäßrige Lösungen				
	Apfelschale	Blatt	10 % „Öl“-säure in Guaiakol	10 % Kaphalin in Guaiakol	Milchsäure	Milchsäure	HCl	KOH	K_4FeCy_6
	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt
$^1/_1$ gegen $^1/_{50}$	0,035	0,023	0,028	0,037	0,009	0,012	0,016	0,010	0,017
$^1/_{50}$ „ $^1/_{250}$	0,034	0,032	0,032	0,040	0,018	0,017	0,028	0,021	0,014
$^1/_{250}$ „ $^1/_{1250}$	0,034	0,036	0,032	0,029	0,021	0,026	0,022	0,021	0,021
Gesamtänderung $^1/_{10}$ bis $^1/_{1250}$	0,103	0,089	0,092	0,106	0,048	0,055	0,066	0,052	0,043
Mittelwerte	0,096 Volt		0,099 Volt		0,053 Volt				

Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse; Schlußbetrachtungen.

Um einen Überblick über die Untersuchungen in diesem Buche zu gewinnen, wiederholen wir zusammenfassend die wichtigsten Ergebnisse der Beobachtungen gemäß folgender Einteilung:

1. Beobachtungen an „Öl"ketten.
   a) Ketten mit einem „Öl" zwischen zwei verschiedenen wäßrigen Lösungen.
      α) Die beiden wäßrigen Lösungen enthalten zwei verschiedene Salze in gleicher Konzentration;
      β) die beiden wäßrigen Lösungen enthalten dasselbe Salz in verschiedenen Konzentrationen.
   b) Ketten mit zwei verschiedenen „Ölen" zwischen zwei identischen wäßrigen Lösungen.
2. Beobachtungen über Ketten mit Niederschlagsmembranen.
3. Elektrophysiologische Anwendungen.

1. a), α) Ketten mit einem „Öl" zwischen zwei gleichkonzentrierten Lösungen verschiedener Salze. Es läßt sich nachweisen, daß die Größe und Richtung der elektromotorischen Kraft dieser Ketten durch die Verteilung (Teilungskoeffizienten) der beiden verschiedenen Salze zwischen Wasser und dem „Öl" bestimmt ist. Eine Vorausberechnung ist möglich, wenn die beiden Salze ein gemeinsames Anion oder Kation haben. (Wenn dies nicht der Fall ist, so kann die Kraft ebenfalls berechnet werden, nach fiktiver Einschaltung einer dritten Lösung, wodurch die Kette in zwei der Berechnung zugängliche Teilketten zerlegt wird.) Die stärker eindringenden Salze ergeben größere positive oder negative Potentiale, je nachdem das positive oder negative Ion den beiden Salzen gemeinsam ist. Um die Verteilung der Salze zu bestimmen, schüttelt man das betreffende „Öl" mit der betreffenden Salzlösung und stellt die Erhöhung der Leitfähigkeit fest. Hiermit hat man ohne weiteres ein Maß für die Ionenkonzentration, die im „Öl" durch Eindringen des Salzes entsteht, festgestellt. Dies ist die Größe, auf welche es bei der Berechnung in erster Annäherung ankommt (genauer: Konzentration des in beiden Phasen gemeinsam vorkommenden Ion). Der Zusammenhang zwischen Salzverteilung und elektromotorischer Kraft, der so nachgewiesen ist, ist kein zufälliger, sondern läßt sich durch eine thermodynamische Theorie begründen. Es läßt sich nämlich nachweisen, daß an der Phasengrenze zwischen Wasser und „Öl" eine elektromotorische Teilkraft (Potentialdifferenz) vorhanden ist mit ähnlichen Eigenschaften wie an der Phasengrenze zwischen Metall und Wasser; deshalb kann die bekannte Formel von Nernst bei „Öl"ketten ebenso angewendet werden wie bei Ketten mit Metallelektroden. So kann nachgewiesen werden, daß die fraglichen „Öl"ketten tatsächlich Konzentrationsketten sind; der Konzentrationsunterschied resp. die Inhomogenität derselben ist in der „Öl"schicht zu suchen.

Auf diese Weise läßt sich in allen Fällen die Richtung der Kraft richtig vorausbestimmen. Insbesondere ist es durchaus im Sinne der Theorie, daß je nach der Ladung des bei beiden Salzen gemeinsamen Ions das stärker eindringende Salz ein höheres negatives oder positives Potential zeigt. Auch die Größe der Kraft läßt sich vorausberechnen.

Abgesehen hiervon ergibt sich für manche Fälle folgende empirische Regel: Die Kraft der „Öl"ketten ist unabhängig von der chemischen Natur des „Öls" und hängt wesentlich von der chemischen Natur der beiden Salzlösungen ab. Es bestehen indes auch zahlreiche Ausnahmen von dieser Regel, z. B. für Ketten mit $HgCl_2$-Lösungen gegen andere Salzlösungen. Sogar die Richtung der Kraft hängt in einigen anderen Fällen von der Natur des „Öls" ab.

1. a), β) Schwieriger ist die Untersuchung derjenigen „Öl"ketten, die zwei Lösungen desselben Salzes in verschiedener Konzentration enthalten:

Konzentrierte Lösung / „Öl" / Verdünnte Lösung desselben Salzes.

Bei solchen Ketten spielt auch die chemische Natur des „Öls" eine ausgesprochene Rolle, was bei den vorhergenannten meist nicht der Fall ist. Saure oder säurehaltige „Öle" geben die umgekehrte Wirkung wie basische.

Zur Erklärung dieses Konzentrationseffektes reichen die bisher gemachten Annahmen nicht aus, insbesondere weil hier offenbar Abweichungen vom Teilungssatz vorliegen, denn nach dem Teilungssatz sollte ein derartiger Konzentrationseffekt gar nicht möglich sein. Es erscheint deshalb fraglich, ob Phasengrenzkräfte in diesem Fall zur Erklärung überhaupt genügen. Deshalb wird eine andere Erklärungsmethode — nach Cremer — ausführlich diskutiert; hiernach sollten positive und negative Ionen innerhalb des „Öls" eine weitgehend verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit haben und dadurch innerhalb der „Öl"schicht elektromotorische Kräfte zustande kommen; diese Erklärung versagt indes angesichts der Tatsache, daß Zusatz von Elektrolyten zu der „Öl"phase die Kraft nicht herabsetzt, sondern im Gegenteil in einigen Fällen ganz besonders erhöht. Ferner läßt sich zeigen, daß die von Cremer untersuchte Nitrobenzolkette nicht im Sinne dieser Theorie zu deuten ist, sondern im Sinne der Phasengrenztheorie.

Tatsächlich läßt sich der Konzentrationseffekt durch Phasengrenzkräfte erklären, da sich nachweisen läßt, daß in der Tat die Salzverteilung zwischen Wasser und einem säurehaltigen „Öl" nicht durch einfache Anwendung des Verteilungssatzes vorauszuberechnen ist. Ein Beispiel hierfür gibt die Bestimmung der Leitfähigkeitserhöhung eines „Öls" nach Schütteln mit zwei verschieden konzentrierten Lösungen desselben Salzes. Diese Leitfähigkeitserhöhung ist auch nicht annähernd der wäßrigen Konzentration proportional und zwar gerade in den Fällen nicht, in welchen ein elektromotorischer Konzentrationseffekt eintritt.

1 b. Ketten mit zwei voneinander verschiedenen „Ölen" zwischen zwei identischen wäßrigen Lösungen. Hierher gehört die genannte von Cremer untersuchte Kette, welche eine säurefreie und eine säurehaltige Nitrobenzolschicht enthält. Die Kraft einer solchen Kette ist wahrscheinlich nicht dort lokalisiert, wo die beiden Nitrobenzolschichten zusammenkommen, sondern an den Phasengrenzen der Nitrobenzolschichten und der außenstehenden wäßrigen Lösungen. Durch Messung der Salzverteilung kann dies auf Grund der thermodynamischen Theorie bewiesen werden; es zeigt sich nämlich, daß die säurehaltige Nitrobenzolschicht mehr NaCl aufnimmt als die säurefreie; dabei ist die säurehaltige Schicht auf der Seite des positiven Pols.

Auch für andere Ketten mit zwei verschiedenen „Ölen" läßt sich dasselbe erweisen. Ein „Öl", welches mehr Salz aufnimmt, ist in der Regel positiv gegen ein anderes mit geringerer Aufnahmefähigkeit. Hierbei ist es jedoch Voraussetzung, daß die beiden „Öle" entweder Mischungen mit einer gleichen Komponente sind oder daß sie eine gewisse allgemeine chemische Ähnlichkeit haben; ferner muß wenigstens ein „Öl" schwach saure Eigenschaften haben oder eine Säure gelöst enthalten. Jedoch ist eine quantitative Anwendung der Theorie nicht möglich.

Diese gelingt nur für besondere Fälle, nämlich für Ketten mit „Öl"mischungen, deren Ionengehalt durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt werden kann.

2. Ketten mit Niederschlagsmembranen. Niederschlagsmembranen zwischen zwei wäßrigen Lösungen rufen dieselben elektromotorischen Erscheinungen hervor wie „Öle", was im Sinne der thermodynamischen Theorie auch nicht anders zu erwarten ist. Die nähere Untersuchnng hierüber ist im Hinblick auf die physiologischen Folgerungen aus unseren Experimenten von Bedeutung, denn bei den physiologischen Objekten entstehen die Membranen (d. h. wasserunlöslichen Phasen) jedenfalls auch durch Niederschlagsbildung.

Zu diesem Zweck wird das elektromotorische Verhalten einer Niederschlagsmembran aus Ferrozyankupfer untersucht; dieselbe verhält sich bezüglich des Konzentrationseffekts und auch sonst in allen Einzelheiten wie ein säurehaltiges „Öl" (z. B. wie Salizylaldehyd).

Die Membran zeigt aber nur dann konstante und reproduzierbare elektromotorische Eigenschaften, wenn Versuchsbedingungen eingehalten werden, welche ihre mechanische und chemische Erhaltung gewährleisten. Hierzu gehört, daß 1. alle osmotischen Einwirkungen ausgeschaltet werden (der osmotische Druck zu beiden Seiten der Lösungen muß gleich sein) und daß 2. ein beständiger gleichmäßiger Nachschub der Stoffe, aus denen die Membran sich bildet, aufrecht erhalten wird.

3. Elektrophysiologische Anwendungen. Es gibt zwei verschiedene physiologische Anwendungen der beschriebenen elektrochemischen Beobachtungen, welche in ihrer Art und auch ihrem Zweck nach durchaus voneinander verschieden sind.

Die erste Anwendung bezieht sich auf Messungen von Ketten mit einem an sich symmetrischen physiologischen Objekt zwischen zwei voneinander verschiedenen wäßrigen Lösungen (wir bezeichnen dies oben als äußere Asymmetrie). Die wahre „innere" Asymmetrie, die andere Anwendung, betrifft dagegen ein an sich asymmetrisches physiologisches Objekt zwischen zwei identischen wäßrigen Lösungen.

1. Fall: Äußere Asymmetrie. Im ersten Falle produziert das Gewebe als solches überhaupt keinen Strom; hiervon überzeugt man sich zunächst durch einen Kontrollversuch, indem man das Stück zwischen zwei identische wäßrige Lösungen schaltet und Stromlosigkeit feststellt. Ist aber dieses Gewebestück zwischen zwei verschiedenen wäßrigen Lösungen eingeschaltet, so wirkt es elektromotorisch auf Grund seiner wasserunmischbaren Bestandteile, ebenso wie unter gleichen Umständen ein „Öl". Aus diesem elektromotorischen Verhalten kann man die Natur der so wirksamen Bestandteile erkennen. Deshalb stellen diese Messungen eine neue physiologisch-chemische Untersuchungsmethode dar.

Alle Gewebe zeigen naturgemäß diejenigen allgemeinen elektromotorischen Wirkungen, die man bei allen „Ölen" in gleicher Weise beobachtet, nämlich die elektromotorische Reihenfolge der Salzlösungen: KCl, NaCl, $BaCl_2$, $CaCl_2$ und NaCl, NaBr, NaJ, NaSCN. Hiermit ist nichts weiter erwiesen, als daß überhaupt wasserunlösliche Bestandteile des Gewebes elektromotorisch wirksam sind.

Von größerer Bedeutung ist das Studium der elektromotorischen Wirkung solcher Lösungen, die bei verschiedenartigen „Ölen" spezielle Wirkung auslösen; hierher gehört in erster Linie der Konzentrationseffekt (d. h. also der Effekt verschieden konzentrierter Lösungen desselben Salzes). Es zeigt sich, daß organische Gewebe ebenfalls einen Konzentrationseffekt zeitigen und zwar in derselben Richtung wie ein säurehaltiges „Öl". Solche Messungen können noch weiter entwickelt werden, so daß sie dann zu einer brauchbaren analytischen Methode werden und die genaue Bestimmung der Zusammensetzung eines Gewebestücks an der Oberfläche gestatten (denn nur diese ist hierbei natürlich wirksam).

2. Fall. Innere Asymmetrie. Die eigentlichen elektrophysiologischen Ströme, welche als „Ruhestrom", „Verletzungsstrom", „Demarkationsstrom" usw. in zahlreichen früheren Untersuchungen nach vielen Richtungen untersucht worden sind, treten auch auf, wenn das Gewebestück zwischen zwei identische Salzlösungen geschaltet ist. Sie haben offenbar ihren Ursprung im Gewebe selbst; nur blieb trotz aller bisherigen Bemühungen die Frage unbeantwortet, welche dem Gewebe eigentümliche Struktur oder Anordnung dafür wesentlich ist. Alle früheren Theorien gründeten sich auf die Annahme, daß ein negativierender Saft in den Zellen oder im Gewebe die Ursache des Verletzungsstromes sei; hierfür läßt sich indes weder durch Vergleich mit den genau untersuchten „Öl"ketten, noch sonstwie ein Beweis erbringen.

Dagegen läßt sich zeigen, daß aller Wahrscheinlichkeit nach eine in den membranösen Bestandteilen des Gewebes vorhandene Verschiedenheit als Stromquelle anzusehen ist, daß der Verletzungsstrom also ein Analogon der Ketten mit zwei „Ölen" ist; besonders die Cremersche Nitrobenzolkette bietet als Vergleichsobjekt geeignete Anhaltspunkte.

Die Verschiedenartigkeit der Membranen besteht darin, daß es eine äußere säurehaltige und eine innere säurefreie (oder säurearme) gibt, analog den beiden Nitrobenzolschichten der Cremerschen Kette. Die innere säurefreie Membran tritt an der verletzten Kette zutage und steht dort mit der ableitenden Flüssigkeit in Berührung; in dem Gewebe selbst ist sie auf der anderen Seite mit der äußeren säurehaltigen Membran verwachsen; diese wiederum ist auf ihrer entgegengesetzten Seite von der anderen ableitenden Flüssigkeit benetzt. Der wichtigste Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme ist der, daß der Einfluß wäßriger Konzentrationsänderungen auf die elektromotorische Kraft an der unversehrten Oberfläche größer ist als an der durch Verletzung bloßgelegten. Deshalb sind wahrscheinlich die inneren (bloßgelegten) membranösen Bestandteile des Gewebes säureärmer als die äußeren.

Schlussbetrachtungen. Die Untersuchungen, die hiermit abgeschlossen werden, umfassen nur einen Ausschnitt aus der Elektrophysiologie; viele Fragen sind nicht behandelt worden, mit welchen sich die einschlägige Forschung eingehend beschäftigt hat, so z. B. das umfassende Problem der Entstehung von Aktionsströmen. Sicherlich kann auch diese Frage nur durch experimentelle Entdeckungen einer Lösung nahegebracht werden, keinesfalls durch bloße Fortsetzung der Diskussion über die zahlreichen diesbezüglichen Hypothesen. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, kann man die Vermutung aussprechen, daß manche der hier beschriebenen neuen Beobachtungen auch für die Fortführung der Untersuchungen über Aktionsströme von Bedeutung sein mögen. —

Wenn ein Physiologe von Fach die ausführlichen Untersuchungen über „Öl“ketten in diesem Buche durchgeht, wird er mit Recht den Eindruck gewinnen, daß dies mit Physiologie, so wie sie bisher vielfach betrieben wurde, wenig zu tun hat. Ein Elektrochemiker andererseits wird für diese Messungen vielleicht Interesse haben; weniger aber für die physiologischen Anwendungen dieser Experimente. Angesichts dieses Interessekonfliktes erscheint die Frage nicht müssig, wie denn überhaupt das vorliegende Grenzgebiet gefördert werden soll. Es mögen deshalb zum Schluß einige allgemeine Bemerkungen über die gegenseitigen Beziehungen zwischen Chemie, Physik und Physiologie gestattet sein, wie sie sich nach den Erfahrungen, die hier gemacht wurden, darstellen.

Allgemein ist man der Meinung, daß die Physik auf die Physiologie anzuwenden sei; wie im historischen Rückblick gezeigt wurde, ging das Bestreben aller bedeutenden Physiologen dahin; die Erfahrung zeigt aber, daß diese Bemühungen häufig scheiterten, weil der Physik zu schwierige Probleme zugemutet wurden.

Wenn oben davon die Rede war, daß die Physik „fortgeschrittener“ als die Physiologie sei, so ist hinzuzufügen, daß dieser größere Fortschritt nur durch sachliche Beschränkung möglich gewesen ist. Deshalb versagen auch die physikalischen Gesetze in ihrer Anwendung auf die viel komplizierteren physiologischen Probleme.

Die Fortentwicklung der Physiologie muß daher ihre eigenen großen Forderungen stellen, sie muß eine Entwicklung auch auf physikalischem Gebiet mit sich bringen. Es müssen ausgedehnte Gebiete der Wissenschaft erschlossen werden, wenn die Probleme der Lebenserscheinungen gelöst werden sollen.

Da die Physik die speziellere und detailliertere Wissenschaft ist, besteht die Anwendung der Physik auf die Physiologie, wenn sie überhaupt erst möglich gemacht wird, in einer Übertragung der speziellen Untersuchungsmethoden auf ein größeres Gebiet. Deshalb liegt es auch in der Natur der Sache selbst, daß bei der vorstehenden Untersuchung die Methoden und Resultate im wesentlichen physikalische und chemische sind.

Dies ist es wohl eben, was die Erwartungen vieler Physiologen enttäuschen wird. Der Verletzungsstrom sollte nach den früheren Theorien ein Ausdruck für die Lebenstätigkeit eines Organs sein; er sollte durch Stoffwechselvorgänge hervorgerufen sein, die geheimnisvollen Vorgänge des Lebens selbst wollte man mit den wahrnehmbaren elektrischen Eigenschaften des Gewebes in Beziehung setzen, obgleich beides seinem Wesen nach unbekannt war. Wir haben dieses noch unlösbare Problem zurückgestellt und einen anderen Weg eingeschlagen, nämlich

die rein physikalische Aufklärung der biologischen Stromquelle angestrebt.

Sollte nun jemand einwenden, daß diese Aufklärung für die eigentliche Physiologie wegen ihrer rein physikalischen Natur wertlos ist? Dann wäre die Gegenfrage berechtigt, wann eine Erscheinung an einem physiologischen Objekt „rein physikalisch“ ist und wo das „eigentlich physiologische“ anfängt. Hierauf läßt sich keine Antwort finden, es sei denn, daß man vitalistische Anschauungen zugrunde legt.

Die Frage, ob vitalistische Theorien berechtigt sind, kann natürlich solange nicht einwandfrei widerlegt werden, als die meisten biologischen Probleme physikalisch ungelöst sind. Es liegt aber eine Inkonsequenz darin, wenn man die allgemein angestrebte Anwendung der Physik auf die Physiologie anerkennt und gleichzeitig trotz damit erzielter Erfolge gewisse Teile der Physiologie als jenseits der Grenzen des Naturerkennens ausnehmen will. Wer will beweisen, daß die Entwicklung der Wissenschaft an irgendeiner Grenze Halt machen müsse? Ist es nach allen bisher gemachten Erfahrungen nicht zweckmäßiger, solche willkürliche Einschränkungen fallen zu lassen und den eingeschlagenen Weg weiter zu verfolgen?

Sicherlich führt dieser Weg dahin, die jetzt festgesetzte Grenze zwischen Physiologie und Physik zu verwischen. Sehr treffend bezeichnet auch Loeb deshalb in seiner „Dynamik der Lebenserscheinungen“ die Organismen als lebende Maschinen und führt in diesem Sinne u. a. folgendes aus[1]: „Die Maschinen, welche von unserer Hand erbaut sind, sind alle so eingerichtet, daß ihnen die Energie, welche sie umsetzen, stets durch menschliche Fürsorge zugeführt wird. Wenn es wahr ist, wie wir annehmen, daß das blinde Spiel der Naturkräfte ebenfalls gelegentlich zur Entstehung von Maschinen führt, so können solche Maschinen nur da Dauer haben, wo derselbe blinde Zufall auch die Bedingungen für die stetige Energiezufuhr mit einschließt. Das trifft beispielsweise für den Wasserfall zu. Der Wasserfall kann als eine Maschine angesehen werden, in welcher Distanzenergie in kinetische Energie und Wärme umgesetzt wird. Die Dauer des Wasserfalls ist durch die Gebirgsbildung in seiner Umgebung, die Strömungen im Luftmeer und eventuell durch Wälder garantiert, welche dafür sorgen, daß stets neue Wassermassen sich am selben Punkte, dem Ausgangspunkt des Wasserfalls, sammeln müssen. Die grünen Pflanzen sind Maschinen, in denen strahlende Energie gewisser Wellen in chemische Energie umgesetzt wird, wodurch die Bildung von Kohlehydraten erfolgt. Die Dauer dieser Maschinen ist dadurch garantiert, daß die Stengel der Pflanzen dem

[1]) Loeb, Dynamik der Lebenserscheinungen. Leipzig 1906, S. 169.

Lichte entgegenwachsen, wodurch die strahlende Energie des direkten Sonnenlichtes oder des in der Atmosphäre reflektierten diffusen Tageslichtes den grünen Teilen der Pflanze bei Tage stets zufließen muß."

Wenn wir heute noch zwischen Physik und Physiologie unterscheiden, so geschieht dies also nicht aus inneren Gründen, sondern der äußeren Zweckmäßigkeit halber; unsere Kenntnisse sind noch nicht so weit entwickelt, um die Lebenserscheinungen völlig physikalisch und chemisch zu beherrschen. Trotzdem erscheint uns der Umfang unserer heutigen Wissenschaft schon außerordentlich; gerade dadurch kommt es, daß sich Spezialgebiete hermetisch gegeneinander abschließen, was dann schließlich — sehr mit Unrecht — zur Aufstellung von speziellen Gesetzen für jedes einzelne Gebiet führt.

Auch der Chemiker und Physiker ist der Gefahr ausgesetzt, sich in solcher Art zu spezialisieren. Die Vertiefung in chemische und physikalische Studien wird leicht so weit getrieben, daß man den Grad der Spezialisierung vergißt, ja daß man vielleicht sogar wähnt, diese wissenschaftlichen Teilgebiete seien bei ihrem derzeitigen Stand im wesentlichen abgeschlossen. Nichts wäre verkehrter als dies. Die Natur, die uns umgibt, zeigt uns allzu deutlich, wie unvollkommen unser Wissen noch ist; sie führt uns in den Lebenserscheinungen eine überwältigende Mannigfaltigkeit der kompliziertesten Phänomene vor, denen wir noch ratlos gegenüberstehen. Hier sind die Aufgaben einer zukünftigen Wissenschaft, deren Entwicklung wir nur ahnen, aber noch nicht absehen können. —

Namenverzeichnis.